

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EMERSON LUIS YOSHIO HARA

DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS α -DGT PARA A DETERMINAÇÃO DE
CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUAS SUPERFICIAIS

CURITIBA

2018

EMERSON LUIS YOSHIO HARA

DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS α -DGT PARA A DETERMINAÇÃO DE
CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUAS SUPERFICIAIS

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em
Química, Setor de Exatas, Universidade Federal
do Paraná, como requisito parcial à obtenção do
título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

Coorientador: Prof. Dr. Bruno J Gonçalves da Silva

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

- H254d Hara, Emerson Luis Yoshio
Desenvolvimento de dispositivos o-DGT para a determinação de
contaminantes emergentes em águas superficiais [recurso eletrônico] /
Emerson Luis Yoshio Hara – Curitiba, 2018.
- Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-graduação em Química.
Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Coorientador: Prof. Dr. Bruno J. Gonçalves da Silva
1. Contaminantes emergentes na água. 2. Água - Controle de
qualidade. I. Universidade Federal do Paraná. II. Grassi, Marco Tadeu.
III. Silva, Bruno J. Gonçalves da. IV. Título.

628.168

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **EMERSON LUIS YOSHIO HARA** intitulada: **Desenvolvimento de dispositivos o-DGT para a determinação de contaminantes emergentes em águas superficiais**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 23 de Outubro de 2018.

MARCO TADEU GRASSI
Presidente da Banca Examinadora

PATRÍCIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA
Avaliador Interno

AMAURI ANTONIO MENEGÁRIO
Avaliador Externo

MARCUS VINICIUS DE LIZ
Avaliador Externo

GILBERTO ABATE
Avaliador Interno

Dedico este trabalho, primeiramente, a Deus por ter me dado coragem para concluir essa jornada. A meu pai, Mario (*in memoriam*) e a minha mãezinha Tereza que tanto fizeram por mim e me deram condições de chegar até aqui e ir além. Por fim, dedico este trabalho a meu amado filho, Pedro, que tornou ainda mais forte o desejo de concluir essa caminhada, além de deixá-la muito mais alegre e inspiradora.

AGRADECIMENTOS

Após essa longa e árdua jornada de desafios e conquistas só me resta agradecer de forma singela, mas verdadeira, a todos que contribuíram e me incentivaram para a concretização dessa etapa da minha vida. Assim, agradeço:

Ao professor Marco pela amizade, por confiar na minha capacidade de desenvolver esse trabalho e por ter me orientado desde o ingresso no mestrado.

Ao professor Bruno pela coorientação.

Ao professor Patricio pelas valiosas contribuições nos relatórios anuais.

Aos professores Patricio, Gilberto e Clarice pelas valiosas contribuições no exame de qualificação.

Ao prof. Mangrich e a Dra. Juliana Schultz pela cessão e parceria com o biochar.

Aos professores que tive ao longo de toda minha vida acadêmica.

A aluna de iniciação científica Barbara Gomes pelo suporte no laboratório.

A Bianca Amaral pela ajuda no HPLC-DAD, a professora Izabel Riegel pelas análises no MEV (CME-UFPR), a professora Sônia Zawadzki pelas análises no DSC, ao prof. Aldo Zarbin e Dra. Camila Inagaki, ao servidor Angelo Oliveira pelas análises no TGA, a professora Jaisa, Samantha Barros, Rafael Dolatto e os servidores Marcelino e Fernanda.

A Capes pela concessão da bolsa de estudos.

Aos órgãos de fomento: CNPq, INCTAA, UFPR, FINEP, Fundação Araucária e Petrobras.

A galera do GQA, Tecnotrater, Crome, LQAA e do DQ/PPGQ.

Por fim, mas não menos importantes, não encontro palavras para expressar minha gratidão e meus sentimentos a Deus e a minha família por me apoiarem incondicionalmente em todos os momentos da minha vida e especialmente nessa longa caminhada. Assim, sou muito grato aos meus queridos e amados pais Mario e Tereza, meu filho Pedro, minhas irmãs Priscila e Pâmela, minha sobrinha Maria, ao Fourllan, Alex e a Nenê.

RESUMO

Os contaminantes emergentes abrangem um amplo espectro de substâncias químicas tanto de origem natural quanto sintética e cujas concentrações máximas ainda não foram estabelecidas nas legislações ambientais. Tais contaminantes são suspeitos de causar efeitos adversos nos ecossistemas devido a sua considerável persistência e, também, aos processos de bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica. A presença desses compostos no ambiente está relacionada à produção e comercialização em larga escala de produtos industriais, agrícolas, medicinais, de higiene e cuidado pessoal. Assim, este trabalho consistiu em desenvolver e otimizar um protocolo analítico, por GC-MS, a fim de determinar alguns tipos de contaminantes emergentes em águas superficiais: ibuprofeno, 4-octilfenol, 4-nonilfenol, triclosan, bisfenol A, diclofenaco, estrona, 17- β -estradiol e estriol. Além disso, também foram avaliados os desempenhos de diferentes fases sorventes, contendo materiais alternativos carbonizados, a fim de serem aplicados em amostradores passivos baseados na difusão em filmes finos por gradiente de concentração (o-DGT), no intuito de determinar contaminantes emergentes em águas de abastecimento, fluvial e marinha. A otimização cromatográfica consistiu em avaliar a influência de parâmetros instrumentais no incremento da detectabilidade dos analitos: temperatura do injetor, pulso de pressão e duração do pulso de pressão. Dessa forma, foi possível constatar que um aumento na temperatura do injetor bem como um maior tempo de aplicação do pulso de pressão leva a uma melhora significativa no sinal dos analitos de até 35%. Nas fases sorventes foram empregados os materiais carbonizados: carvão ativado vegetal comercial, o carvão ativado produzido em laboratório a partir da biomassa da casca de acácia e o carvão ativado produzido em laboratório a partir de ossos bovinos. Todos os biocarvões foram caracterizados por meio das técnicas de termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura e titulações pelo método de Boehm. Após as caracterizações, os carvões foram imobilizados em gel de agarose no intuito de avaliar a capacidade de sorver os contaminantes emergentes. Os experimentos de recuperação foram realizados após a fortificação de água ultrapura com os analitos em três níveis de concentração: 1,0 $\mu\text{g/L}$, 4,0 $\mu\text{g/L}$ e 20,0 $\mu\text{g/L}$. Os valores de recuperação obtidos para a maioria dos analitos se mantiveram entre 50% e 70%. A partir da aplicação dos dispositivos o-DGT em amostras ambientais foram determinadas as seguintes concentrações: para água de abastecimento variou de $1,80 \pm 0,35 \text{ ng/L}$ a $92,01 \pm 10,31 \text{ ng/L}$. Para amostras de água fluvial as concentrações variaram para carvão comercial de $2,17 \pm 0,04 \text{ ng/L}$ a $90,76 \pm 9,93 \text{ ng/L}$, carvão de acácia de $2,36 \pm 0,04 \text{ ng/L}$ a $72,19 \pm 6,64 \text{ ng/L}$, carvão de osso de boi de $2,17 \pm 0,03 \text{ ng/L}$ a $42,30 \pm 21,00 \text{ ng/L}$. Nas amostras de água marinha de $2,26 \pm 0,02 \text{ ng/L}$ a $7,11 \pm 3,16 \text{ ng/L}$.

Palavras-chave: contaminantes emergentes; o-DGT; amostragem passiva;

ABSTRACT

Emerging contaminants include a wide range of chemicals as both natural and synthetic which maximum concentrations have not been established in environmental legislation. According to the literature, such contaminants are suspected to cause adverse effects on ecosystems due to their considerable persistence and to the processes of bioaccumulation and biomagnification in the trophic chain. The presence of these compounds in the environment is related to the large-scale production and consumption of industrial, agricultural, medicinal, hygiene and personal care products. Since the concentration of these analytes varies from pg/L to mg/L, species determination therefore requires highly detectable instrumental techniques, preceded by appropriate sample preparation. Thus, this work consisted of developing and optimizing an analytical protocol by GC-MS to determine some types of surface water contaminants: ibuprofen, 4-octylphenol, 4-nonylphenol, triclosan, bisphenol A, diclofenac, estrone, 17- β -estradiol and estriol. In addition, the performances of different sorbent phases containing carbonized alternative materials were evaluated in order to be applied to passive samplers based on concentration gradient diffusion thin films (o-DGT) in order to determine emerging contaminants in supply, river and marine waters. Thus, the chromatographic optimization consisted in evaluating the influence of instrumental parameters in the increase of analyte detectability: injector temperature, pressure pulse and pressure pulse duration. Thus, it was found that an increase in injector temperature as well as a longer pressure pulse application lead to a significant improvement in analyte signal up to 35%. In the sorbent phases the carbonized materials were used: commercial vegetable activated carbon, laboratory-made activated carbon from acacia bark biomass and laboratory-made activated carbon from bovine bones. All coals were characterized by thermogravimetry, differential exploratory calorimetry, scanning electron microscopy and Boehm titration techniques. After characterization, the coals were immobilized on agarose gel to evaluate the ability to siphon emerging contaminants. Recovery tests were performed after fortification of ultrapure water with analytes at three concentration levels: 1.0 $\mu\text{g/L}$, 4.0 $\mu\text{g/L}$ and 20.0 $\mu\text{g/L}$. The recovery values obtained for most of the analytes remained between 50% and 70%. Applying o-DGT devices in environmental samples the following concentrations were determined: for water supply ranged from 1.80 ± 0.35 ng/L to 92.01 ± 10.31 ng/L. In river water samples the concentrations varied for commercial coal from 2.17 ± 0.04 ng/L to 90.76 ± 9.93 ng/L, acacia coal from 2.36 ± 0.04 ng/L to 72.19 ± 6.64 ng/L, bovine bone coal from 2.17 ± 0.03 ng/L to 42.30 ± 21.00 ng/L. In marine water samples from 2.26 ± 0.02 ng/L to 7.11 ± 3.16 ng/L.

Keywords: emerging contaminants; o-DGT; passive sampling

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| RESUMO | 5 |
| 1 INTRODUÇÃO | 12 |
| 1.1 CONTAMINANTES EMERGENTES | 12 |
| 1.2 AMOSTRAGEM PASSIVA | 25 |
| 1.3 SORVENTES À BASE DE CARVÃO | 38 |
| 2 OBJETIVOS | 41 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 42 |
| 3.1 MATERIAIS E REAGENTES | 42 |
| 3.2 OTIMIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA | 43 |
| 3.3 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO GC-MS | 44 |
| 3.4 DERIVATIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES | 45 |
| 3.5 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE SORTIVA DO CARVÃO ATIVADO | 45 |
| 3.6 PRODUÇÃO DA FASE DIFUSIVA E IMOBILIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES EM GEL DE AGAROSE | 46 |
| 3.7 CURVAS ANALÍTICAS | 48 |
| 3.8 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES | 48 |
| 3.9 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA ELUIÇÃO DOS ANALITOS SORVIDOS NAS FASES LIGANTES | 49 |
| 3.10 AVALIAÇÃO DO PH E DA FORÇA IÔNICA | 50 |
| 3.11 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE | 51 |
| 3.12 EXPERIMENTOS DE RECUPERAÇÃO COM O DISPOSITIVO O-DGT E APLICAÇÃO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS | 51 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 52 |
| 4.1 DERIVATIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES | 52 |
| 4.2 OTIMIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA E DE OUTROS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO GC-MS | 59 |
| 4.3 CURVAS ANALÍTICAS | 67 |
| 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES | 68 |
| 4.5 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE SORTIVA DO CARVÃO ATIVADO | 77 |
| 4.6 PRODUÇÃO DA FASE DIFUSIVA E IMOBILIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES EM GEL DE AGAROSE | 79 |
| 4.7 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA ELUIÇÃO DOS ANALITOS SORVIDOS DAS FASES LIGANTES | 80 |
| 4.7.2 ELUIÇÃO DA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA COM ACETONA | 82 |
| 4.7.3 ELUIÇÃO DA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA COM METANOL | 84 |
| 4.7.4 ELUIÇÃO DA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA COM DICLOROMETANO | 85 |
| 4.7.5 ELUIÇÃO DA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE OSSO DE BOI COM ACETONITRILA, ACETONA, DICLOROMETANO E METANOL | 86 |
| 4.7.6 ELUIÇÃO DA FASE LIGANTE CONTENDO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL COM ACETONITRILA, ACETONA, DICLOROMETANO E METANOL | 89 |
| 4.8 AVALIAÇÃO DO PH E DA FORÇA IÔNICA | 92 |
| 4.9 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE | 94 |
| 4.10 EXPERIMENTOS DE RECUPERAÇÃO COM O DISPOSITIVO O-DGT E APLICAÇÃO EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO | 95 |
| 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 100 |
| 6 REFERÊNCIAS | 101 |
| ANEXO 1: HISTÓRICO ACADÊMICO | 109 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

O desenvolvimento tecnológico das últimas décadas, associado aos elevados padrões de consumo tem estimulado o setor industrial a produzir milhares de novos produtos a cada ano. Nesse contexto, muitos desses produtos permitiram, por exemplo, aumentar a produtividade agrícola, melhorar a saúde animal e proporcionar o bem-estar de seres humanos. Contudo, o uso em larga escala, o descarte incorreto desses produtos no ambiente e as deficiências sanitárias, têm resultado em impactos adversos no meio ambiente e consequentemente para a saúde humana (RICHARDSON; KIMURA, 2017).

Dessa forma, tem-se observado a ocorrência de uma nova categoria de poluentes, conhecida como contaminantes emergentes, que está atraindo a atenção da sociedade, de pesquisadores e das agências ambientais. Esses contaminantes são majoritariamente de origem antrópica, ainda não há regulamentação de órgãos ambientais acerca de níveis de concentração e, segundo a literatura, eles têm ocorrido frequentemente nos três compartimentos ambientais do planeta, ou seja, no ar, solo e na água.

Além disso, os contaminantes emergentes apresentam expressiva persistência no ambiente, são capazes de perturbar a fisiologia da biota e em alguns casos podem levar a processos de bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica. Dessa forma, devido à ubiquidade dos contaminantes emergentes, os relatos sobre a presença desses contaminantes em alimentos e nos tecidos de animais e de seres humanos são cada vez mais frequentes. (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014).

Segundo a Agência Europeia do Ambiente (AEA), 700 compostos são atualmente classificados como contaminantes emergentes, e eles são subdivididos nas seguintes classes: fármacos, esteroides e hormônios, produtos de higiene pessoal, surfactantes, retardantes de chama, produtos de uso agrícola e aditivos industriais (TABELA 1). A AEA possui um programa de monitoramento permanente que envolve pesquisadores de vários países com o objetivo de recomendar às autoridades governamentais restrições acerca da produção e do consumo em larga escala de uma série de substâncias (PETROVIC et al., 2008; PARLAMENTO EUROPEU, 2013; VORKAMP et al., 2014).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA) também desenvolveu uma classificação semelhante a Europeia e vem conduzindo um programa de monitoramento hidrológico de substâncias tóxicas em âmbito nacional.

Trabalhos recentes dão conta de que foram encontrados contaminantes emergentes em águas subterrâneas e águas destinadas ao abastecimento público. No entanto, sob o atual governo, as políticas de proteção ao meio ambiente e à saúde da população, bem como a redefinição do papel das agências, fizeram com que esse e inúmeros outros programas de monitoramento fossem redefinidos ou descontinuados (RING et al., 2018).

TABELA 1: CLASSES DE CONTAMINANTES EMERGENTES E ALGUNS DE SEUS PRODUTOS DE ACORDO COM AEA E U.S. EPA

| Classes | Exemplos |
|------------------------------------|--|
| Fármacos | |
| Antibióticos | Sulfametoxazol, trimetoprima, eritromicina |
| Analgésicos | Ibuprofeno, diclofenaco, codeína |
| Psicotrópicos | Diazepam |
| Contrastes | Diatroziato, iopromida, iopamidol |
| Hormônios | Estradiol, estrona, estriol |
| Produtos de higiene pessoal | |
| Fragrâncias | Fixadores nitrogenados, policíclicos e macrocíclicos |
| Protetor solar | Metilbezilideno, benzofenona |
| Repelentes | N,N-dietiltoluamida |
| Antissépticos | Triclosan, clorofeno |
| Surfactantes | 4-nonilfenol, 4-octilfenol |
| Retardantes de chamas | Éteres difenílicos polibromados, cloroalcanos, tetrabromo bisfenol-A |
| Aditivos industriais | EDTA, alquiléter |

FONTE: O autor (2017)

Como mencionado anteriormente, a ubiquidade dos compostos tem sido relatada com maior frequência pela literatura. Nesse sentido, Yarahmadi e colaboradores avaliaram a presença de 11 tipos de esteroides em estações de tratamento de esgoto, dentre eles estrona, estradiol e estriol. Para isso, foram coletadas amostras de água, transportadas até o laboratório, em seguida foram tratadas e determinadas as concentrações das espécies por LC-MS/MS.

Segundo os autores, os esteroides foram detectados tanto na fase dissolvida quanto na particulada. As concentrações médias variaram entre 21 e 389 ng/L em amostras de esgoto bruto e de 10 a 296 ng/L em amostras de águas residuais.

Os autores concluíram que os atuais sistemas de tratamento de esgoto são ineficientes com relação a remoção deste tipo contaminante na água, considerando que os valores das concentrações médias antes e após o tratamento sanitário eram bastante próximos. Além disso, como as águas residuais são continuamente lançadas nos rios, elas continuarão contaminando os ecossistemas, a biota e comprometendo o abastecimento das cidades (YARAHMADI et al., 2018).

Já, Lamprea e colaboradores constataram que a principal fonte de contaminação dos corpos hídricos, por compostos como alquilfenóis e bisfenol A, está relacionada à lixiviação ocasionada pelos eventos intempéricos sobre materiais de construção e de materiais automotivos que estão dispostos no ambiente.

Sob condições controladas, os autores avaliaram 36 tipos de materiais de construção e automotivo que foram triturados e deixados em contato com água ultrapura por 24 h. Após esse período, os extratos foram processados e analisados via LC-MS/MS.

Os autores concluíram que as maiores concentrações de bisfenol A foram determinadas a partir de materiais como pneus e forro de PVC na faixa de 10 a 300 ng/g. Dentre os alquilfenóis, o 4-nonilfenol foi extraído de amostras de concreto na faixa de 1 a 10 ng/g. A análise de fluido de freio confirmou a presença de bisfenol A (0,3 a 5,5 g/L) e nonilfenol (2,3 a 2,9 mg/L) (LAMPREA et al., 2018).

Por sua vez, Fantuzzi e colaboradores determinaram a presença de 48 fármacos em amostras de água que foram coletadas em piscinas de recreação. Após a coleta, os analitos foram extraídos em cartuchos de extração em fase sólida (SPE) e os eluatos foram analisados por LC-MS/MS.

Os fármacos determinados com maior frequência foram os anti-inflamatórios: ibuprofeno, cuja concentração média foi de 197 ng/L, e o cetoprofeno, cuja concentração foi de 127 ng/L. Entre os anticonvulsivantes, a carbamazepina foi encontrada em concentrações de até 62 ng/L. O medicamento para hipertensão, valsartan, também foi encontrado, mas em concentrações mais baixas (9 ng/L).

Os autores concluíram que a exposição a esses compostos em uma piscina não apresenta maior gravidade, no entanto a presença desses compostos em todas as amostras avaliadas pode ser considerada preocupante (FANTUZZI et al., 2018).

No Brasil a questão é ainda mais dramática, uma vez que a histórica deficiência no saneamento básico está longe de ser encarada e resolvida pelo poder público e pelas empresas concessionárias dos serviços de saneamento básico.

Soma-se a isso a omissão dos órgãos reguladores e das agências ambientais que ainda não se atentaram aos impactos que os contaminantes emergentes podem causar nas águas naturais. É importante salientar que os dados oficiais acerca da presença desses compostos são escassos. Além disso, as pesquisas visando à determinação de contaminantes emergentes em território nacional têm se restringido basicamente ao âmbito acadêmico.

Sob esse aspecto, Canela e colaboradores realizaram um estudo inédito envolvendo grupos de pesquisa de diversas universidades no intuito de avaliar amostras de água de abastecimento de 22 capitais estaduais brasileiras e do Distrito Federal.

O trabalho avaliou a presença de cafeína, que é ingerida em larga escala tanto em bebidas quanto em medicamentos. Por esse motivo, a substância pode ser considerada um indicador de contaminação fecal proveniente de esgoto sanitário. Segundo os autores, a presença de cafeína em ambientes aquáticos pode indicar a presença de outros contaminantes emergentes. Dentre as 100 amostras analisadas, em 93 a cafeína foi detectada, na faixa de 1,8 a 2796 ng/L (CANELA et al., 2014).

Como apresentado até o momento, nos últimos anos, a presença de fármacos, hormônios, plastificantes, aditivos industriais, no meio aquático, têm suscitado a preocupação tanto da sociedade quanto de pesquisadores. Nesse sentido, os dados apresentados em inúmeros trabalhos científicos sobre a ocorrência dos contaminantes emergentes são cruciais para recomendar aos órgãos públicos que sejam desenvolvidas novas e eficazes formas de tratamento sanitário a fim de reduzir ou até impedir a liberação de tais compostos no ambiente.

Vale ressaltar, por exemplo, que a preocupação acerca da presença de fármacos nos corpos hídricos reside no fato de que os medicamentos são desenvolvidos com a finalidade de provocar efeitos biológicos nos organismos acometidos por algum problema de saúde. Com isso, a ingestão desses compostos por meio de água contaminada pode apresentar algum efeito deletério no longo prazo.

Além dos efeitos ocasionados por fármacos presentes em corpos hídricos, há igualmente uma preocupação com a presença de outros contaminantes como

hormônios, plastificantes, aditivos industriais e produtos de higiene pessoal. Além da contaminação de organismos vivos por meio da ingestão de água, o mesmo pode ocorrer pelos processos de bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica.

Uma vez presentes nos organismos vivos, os contaminantes emergentes podem promover distúrbios no sistema endócrino das espécies presentes nos ecossistemas. O sistema endócrino, por sua vez, é responsável pela produção de hormônios que são secretados por glândulas com funções especializadas. Quando lançados na corrente sanguínea, os hormônios atuam juntamente com o sistema nervoso, controlando diferentes funções vitais no organismo. Por exemplo, função homeostática, desenvolvimento corporal, reprodução, dentre outras (PETROVIC et al., 2004; SUMPTER; JOHNSON, 2005; ROIG et al., 2013).

Nesse sentido, Santen e colaboradores verificaram que a ingestão de estrogênios pode levar a formação de tumores. Para isso, foram realizados experimentos *in vivo* com a aplicação de doses de estrogênios em roedores. Após o período de aplicação dos hormônios foi constatada a formação de tumores nas mamas e em ovários das fêmeas da espécie. Os autores afirmam que um possível mecanismo de formação de tumores está relacionado aos metabólitos dos estrogênios que são capazes de promover alterações genéticas no organismo (SANTEN; YUE; WANG, 2015).

Assim, diante das inúmeras pesquisas e evidências apresentadas pela comunidade científica, a inclusão dos contaminantes emergentes em programas de tratamento sanitário se faz urgente e necessária.

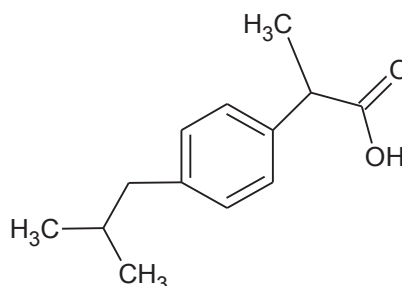
Considerando tais aspectos, a escolha dos contaminantes emergentes avaliados nesse trabalho é justificável devido à sua representatividade bem como aos elevados padrões de consumo e produção. Como o funcionamento do sistema endócrino se baseia no mecanismo “chave-fechadura” em que compostos específicos são capazes de ativar ou desativar funções específicas nos organismos a determinação desses compostos em amostras de água pode ocasionar algum efeito no organismo.

Assim, a ingestão de contaminantes emergentes por meio de águas contaminadas pode mimetizar a ação de alguns hormônios, desregular o funcionamento de glândulas e acarretar prejuízos aos organismos. Em seguida são apresentadas algumas características e propriedades físico-químicas dos contaminantes emergentes investigados nesse trabalho.

(I) Ibuprofeno

O ibuprofeno (FIGURA 1) é um fármaco classificado como um medicamento anti-inflamatório não esteroide.

FIGURA 1: FÓRMULA ESTRUTURAL DO IBUPROFENO



FONTE: O autor (2015)

Também é conhecido, segundo a nomenclatura IUPAC, como ácido 2-(4-isobutilfenil) propanoico, e possui massa molar de 206,281 g/mol. Seu ponto de ebulição é de 319° C e o de fusão é de 77° C (ChemSpider database).

O coeficiente de partição octanol/água (log Kow), ou seja, o parâmetro que indica a tendência de uma substância de se dispersar em um meio hidrofóbico ou hidrofílico, é 3,97. Em uma escala que varia de -3 (hidrofílico) a 10 (hidrofóbico), o valor de log Kow referente ao ibuprofeno pode ser considerado intermediário. O pKa é 4,45 (CUMMING; RÜCKER, 2017).

O ibuprofeno é utilizado no tratamento de uma série de condições: dores leves a moderada, dor intensa (quando combinada com codeína), febre, e no caso de inflamação de tecidos.

Este fármaco foi desenvolvido na década de 1950 pela equipe de pesquisadores liderados por Stewart Adams, no Reino Unido. A comercialização em larga escala se iniciou em 1969.

A empresa BASF, uma das maiores fabricantes de ibuprofeno, produziu no ano 2000 algo em torno de 7 mil toneladas e a expectativa de crescimento na produção era de mil toneladas ao ano. No mesmo período, a empresa americana Albermale produziu 4 mil toneladas (LOO et al., 2012).

Nos últimos anos, as indústrias farmacêuticas mudaram grande parte de suas instalações para países como Índia e China, devido a fatores financeiros. Desde então, a disponibilidade de informações acerca da produção tem sido mais precária.

No Brasil, segundo o relatório do Sindicato das Indústrias Farmacêuticas (SINDUSFARMA), publicado em 2017, foram vendidas mais de 3,9 bilhões de unidades do medicamento. Isso representa quase 17 bilhões de dólares em comercialização, com incremento anual de vendas de 10%. Ainda segundo o sindicato, a tendência de consumo e produção em escala global é de expressiva ascensão para os próximos anos. Em grande parte, isso deve ao aumento do poder aquisitivo dos trabalhadores e ao barateamento da produção do medicamento em larga escala.

Nesse sentido, o consumo excessivo tem suscitado preocupações como em um trabalho publicado em 2018, onde homens que tomaram regularmente ibuprofeno apresentaram alteração na taxa de fertilidade.

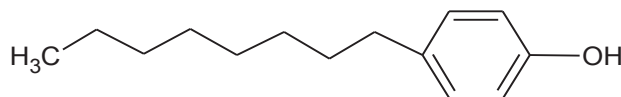
Os pesquisadores constataram que o uso diário do analgésico reduziu os níveis de hormônios sexuais masculinos que são essenciais para a obtenção de espermatozoides saudáveis e capazes de fecundar o zigoto feminino.

Da mesma forma, os autores afirmam que o uso do fármaco a longo prazo pode ocasionar um crescente e irreversível processo de infertilidade masculina. Em outro trabalho da mesma equipe de pesquisadores, foi apontado que os bebês, nascidos de mulheres que tomaram analgésicos durante duas ou mais semanas seguidas, apresentaram maiores problemas de fertilidade ao longo da vida caracterizados principalmente pela redução de hormônios sexuais masculinos. Além disso, o organismo humano é capaz de absorver uma pequena quantidade do composto e a maioria acaba sendo excretada (KRISTENSEN et al., 2018).

(II) Alquilfenóis: 4-octilfenol e 4-nonilfenol

O composto 4-octilfenol (FIGURA 2) conhecido, segundo a nomenclatura IUPAC, como 1-(p-hidroxifenil)octano apresenta massa molar de 206,324 g/mol. Os pontos de fusão e ebulição são 45 e 315° C, respectivamente. O valor de log Kow é de 5,50. O pKa é 10,15 (Chemspider database).

FIGURA 2: FÓRMULA ESTRUTURAL DO 4-OCTILFENOL



FONTE: O autor (2015)

A síntese e a produção em larga escala de 4-octilfenol bem como de outros alquilfenóis se deram a partir da década de 1940 como intermediário na produção de resinas fenólicas. Ainda hoje, os alquilfenóis continuam sendo aplicados no processamento de borracha, na fabricação de pneus e em tintas. Além disso, o composto é classificado com um desregulador do sistema endócrino devido à sua atividade estrogênica e efeitos adversos em espécies, como as de peixes (MIYAGAWA; SATO; IGUCHI, 2016).

Além de ser empregado como aditivo industrial, o composto também é utilizado como surfactante, cuja finalidade é reduzir a tensão superficial de um líquido, facilitando sua propagação nesse meio.

A combinação de características hidrofóbicas e hidrofílicas em sua estrutura permite ao 4-octilfenol ser parcialmente solúvel tanto em solventes orgânicos quanto em aquosos.

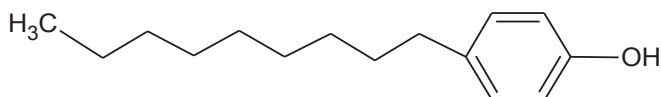
Assim, o composto tem sido amplamente adicionado aos produtos de limpeza utilizados em uma variedade de aplicações domésticas, incluindo detergentes, cremes dentais, xampus, cremes de barbear, soluções para lentes de contato e sabonetes. Em 1995, os Estados Unidos eram responsáveis por produzir mais da metade dos alquilfenóis consumido em todo o planeta. À época, estima-se que a produção tenha ultrapassado 200 mil toneladas.

Assim como o 4-octilfenol, o composto 4-nonilfenol também pertence à classe dos alquilfenóis. O 4-nonilfenol é um precursor dos etoxilatos de nonilfenol que são amplamente utilizados como surfactantes industriais e como aditivos lubrificantes, estabilizadores de polímeros, antioxidantes, produtos químicos agrícolas e etc.

O nonilfenol pode se ligar aos receptores de estrogênio e provocar ação estrogênica. Dessa forma, o composto é capaz de atuar na desregulação do sistema endócrino.

A FIGURA 3 exibe a fórmula estrutural do composto que apresenta pontos de fusão e ebulição 44 e 330° C, respectivamente. Seu coeficiente de partição octanol/água é 5,76. O pKa é 10,15.

FIGURA 3: FÓRMULA ESTRUTURAL DO 4-NONILFENOL



FONTE: O autor (2015)

Nesse sentido, a produção e a utilização em larga escala dos alquilfenóis têm afetado os ecossistemas, uma vez que as deficiências no tratamento de esgoto permitem o aporte desses e de outros compostos de expressiva toxicidade nos corpos hídricos. Assim, têm sido crescentes os relatos de contaminação de organismos nesse meio.

A partir da constatação da presença de alquilfenóis, especialmente 4-octilfenol e 4-nonilfenol, contidos no efluente de esgoto tratado. Soares e colaboradores, por exemplo, relacionaram o processo de vitelogênese em trutas macho. Esse processo consiste na produção de proteínas hepáticas encontradas naturalmente em fêmeas.

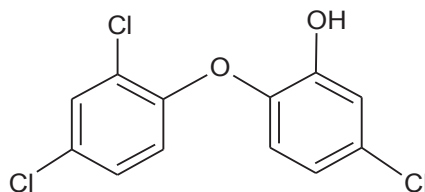
Assim, os autores expuseram espécies de peixes machos, em condições controladas, aos alquilfenóis. Após o período de exposição, os autores detectaram a presença de proteínas no fígado dos animais numa concentração média de 20,3 µg/L.

Diante dessa constatação, os autores inferiram que a contaminação do ambiente e a exposição por longos períodos nessas condições podem ocasionar efeitos no organismo em decorrência do comprometimento do sistema endócrino (SOARES et al., 2008).

(III) Triclosan

A FIGURA 4 exibe a fórmula estrutural do composto triclosan, cuja nomenclatura IUPAC é éter 2,4,4'-Tricloro-2'-hidroxidifenílico. Sua massa molar é 289,542 g/mol e os pontos de fusão e ebulição são 57 e 344° C, respectivamente. O valor do log Kow é de 4,76. O pKa é 7,90.

FIGURA 4: FÓRMULA ESTRUTURAL DO TRICLOSAN



FONTE: O autor (2015)

O composto triclosan é utilizado como biocida em diversos tipos de produtos de higiene pessoal e também em produtos de limpeza doméstica. Por exemplo,

enxaguantes bucais, cosméticos, sabonetes, perfumes, detergentes e etc. Em 2006, a comercialização do biocida na União Europeia foi de 450 toneladas e a produção anual atingiu a marca de 1000 toneladas.

A partir da utilização em larga escala desse produto ao longo de mais de 40 anos, tem sido cada vez mais frequentes os relatos da determinação tanto em águas residuais quanto em águas superficiais (SCHWARZENBACH et al., 2006; STASINAKIS et al., 2008; GOGOI et al., 2018).

Além disso, os efeitos da presença desse contaminante sobre a biota também têm sido avaliados pela Agência Europeia para os Consumidores, a Saúde, a Agricultura e a Alimentação (CHAFEA).

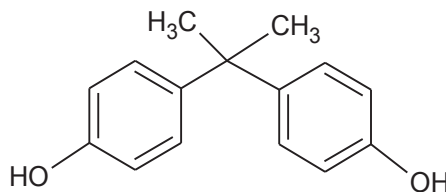
No documento de 2009, a Agência identificou o triclosan como responsável pela resistência de bactérias frente a alguns antibióticos, além disso foram avaliados os mecanismos que promovem a resistência das bactérias aos biocidas bem como a ubiquidade do composto em vários corpos hídricos (DAVISON; MAILLARD, 2010).

A partir disso, a CHAFEA recomendou ao Parlamento Europeu que fossem estabelecidos os limites máximos aceitáveis ($<0,4 \mu\text{g/L}$) e os programas de monitoramentos dos corpos hídricos.

(IV) Bisfenol A

O bisfenol A (FIGURA 5) é um composto utilizado como plastificante em inúmeros produtos industrializados. De acordo com a nomenclatura IUPAC, o composto é conhecido por 4,4'-(1-Metiletano-1,1-dil)difenol. Sua massa molar é de 228,286 g/mol e os pontos de fusão e ebulição são 156 e 400° C, respectivamente. O valor de log Kow é de 3,32. O pKa é 10,29 (Chemspider database).

FIGURA 5: FÓRMULA ESTRUTURAL DO BISFENOL A



FONTE: O autor (2015)

O bisfenol A foi sintetizado em 1891 e em meados de 1930 passou a ser indicado no tratamento de mulheres grávidas pelo médico inglês Edward Charles

Dodds. A recomendação surgiu a partir da constatação da atividade estrogênica do composto frente a organismos vivos. No entanto, em 1971 o composto foi proibido de ser receitado como medicamento, devido ao fato de terem sido relatados inúmeros casos de mulheres desenvolvendo câncer após o tratamento com o composto.

Após a Segunda Guerra, o bisfenol A passou a ser utilizado principalmente, em combinação com outros compostos, na fabricação de plásticos e resinas. Assim, o bisfenol A passou a ser aplicado ao policarbonato, que consiste num plástico rígido e transparente, que é utilizado na produção de recipientes para alimentos.

Dentre estes destacam-se as garrafas retornáveis de bebidas, mamadeiras, talheres e recipientes de armazenamento. Além dessas aplicações, o bisfenol A passou a ser empregado em resinas que são utilizadas em revestimentos protetores de recipientes de alimentos e de bebidas enlatadas.

Diante da ampla utilização do plastificante, há relatos na literatura indicando que pode haver migração de pequenas quantidades para alimentos e bebidas armazenados em frascos que contenham tal substância. Nesse sentido, em 2015, a Agência Europeia de Saúde Alimentar reduziu a ingestão tolerável de 50 para 4 µg/kg/dia (PARLAMENTO EUROPEU, 2015).

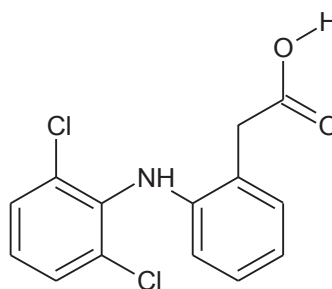
Essa redução ocorreu devido aos experimentos *in vivo* apontarem que a ingestão de bisfenol A provocou problemas de desenvolvimento e no comportamento de camundongos. Isso permitiu concluir que o composto apresenta grande potencial na desregulação do sistema endócrino de mamíferos (PETROVIC et al., 2004).

(V) Diclofenaco

Diclofenaco (FIGURA 6) é um medicamento cujo princípio ativo é o ácido 2-(2,6-dicloranilino) fenilacético. Sua massa molar é de 296,149 g/mol. Os pontos de fusão e ebulição são, respectivamente, 174 e 412° C. o valor do log Kow é de 4,06. O pKa é 4,00 (Chemspider database).

Assim como o ibuprofeno, o diclofenaco é um anti-inflamatório não esteroide que foi sintetizado na década de 1970 no Reino Unido. Estima-se que o consumo atual do fármaco tenha ultrapassado 940 ton/ano (ZHANG; GEISSEN; GAL, 2008).

FIGURA 6: FÓRMULA ESTRUTURAL DO DICLOFENACO



FONTE: O autor (2015)

Diante do elevado consumo do medicamento, o destino dos resíduos excretados acaba sendo as estações de tratamento de esgoto ou diretamente nos corpos hídricos, como é caso da maior parte do Brasil.

Mesmo onde há tratamento de esgoto convencional, o processo de remoção desse fármaco se mostra pouco eficiente e o resíduo tratado tem, por sua vez, rios ou emissários submarinos como destino final. Considerando esses aspectos, em um monitoramento abrangendo vários países europeus, o nível de concentração do composto em algumas estações de tratamento variou entre 1,42 a 2,4 ng/L. Em algumas amostras de águas superficiais a droga foi determinada na ordem de 380 ng/L e em água de abastecimento, 2 ng/L (BLUM et al., 2018).

(VI) Estrogênios: estrona, 17- β -estradiol, estriol

A FIGURA 7 apresenta a fórmula estrutural de três hormônios femininos que são representativos da presença em matrizes aquosas: estrona (E1), 17- β -estradiol (E2) e estriol (E3). Os valores de pKa são 10,55, 10,33 e 10,33, respectivamente.

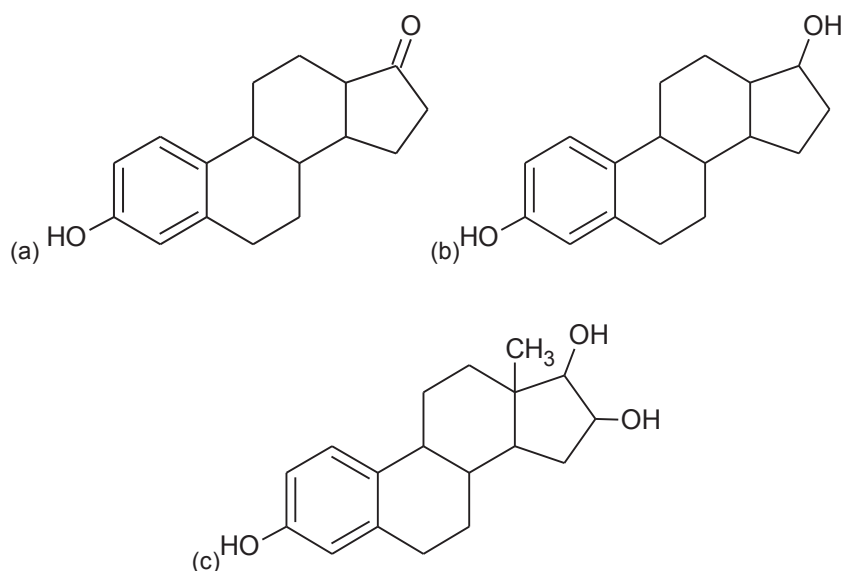
Estes hormônios pertencem a uma classe de contaminantes mais preocupantes no meio ambiente, devido a excreção natural e ao uso de hormônios sintéticos nos tratamentos de saúde. A TABELA 2 apresenta algumas propriedades físico-químicas dos hormônios em questão.

Essas questões estão diretamente ligadas ao fato de que a principal fonte de estrogênios são as águas residuais domésticas. Isso ocorre mesmo após o tratamento de esgoto convencional, uma vez que esses e outros compostos não são eliminados.

Mesmo em regiões onde há o serviço de tratamento de esgoto, as águas residuais retornam aos corpos hídricos que por sua vez abastecerão inúmeras

peessoas, além de sujeitar os demais organismos dos ecossistemas a esse tipo de contaminação.

FIGURA 7: FÓRMULA ESTRUTURAL DOS ESTROGÊNIOS (a) ESTRONA, (b) 17- β -ESTRADIOL, (c) ESTRIOL



FONTE: O autor (2015)

TABELA 2: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ESTROGÊNIOS E1, E2 E E3

| | E1 | E2 | E3 |
|------------------------------------|---------|---------|---------|
| Massa molar (g mol ⁻¹) | 270,366 | 272,382 | 288,381 |
| T Fusão (°C) | 255 | 175 | 282 |
| T Ebulição (°C) | 445 | 445 | 469 |
| log Kow | 3,13 | 4,13 | 2,45 |

FONTE: O autor (2015)

Sob essa perspectiva, estima-se que entre 10 e 100 μ g de E1, E2 e E3 sejam excretados diariamente pelas mulheres durante o ciclo menstrual. A excreção de estrogênios em gestantes pode atingir a concentração de 30 mg/d (NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016).

Além da determinação dos estrogênios em matrizes aquosas, a análise do solo e do sedimento são cruciais no que diz respeito ao monitoramento da qualidade desses compartimentos ambientais.

Tal necessidade pode se tornar evidente considerando a baixa solubilidade dessas substâncias (1,7 a 57,8 mg/L) e a moderada hidrofobicidade (log Kow 2,5 a 4,0).

Assim, esses hormônios tendem a ser sorvidos tanto pelo material particulado nos corpos hídricos e serem depositados no sedimento.

Considerando os relatos cada vez mais frequentes acerca da contaminação dos corpos hídricos, Weber e colaboradores analisaram amostras de fígado e gônada de peixes do rio das Velhas (MG) a fim de determinar a presença de estrogênios. Paralelamente, os autores analisaram amostras de água de regiões mais suscetíveis a eutrofização e de pontos mais afastados de centros urbanos. Em todos os pontos amostrados foram detectados vários níveis de concentração de estrogênios.

Segundo os autores, a presença desses compostos no ambiente mais uma vez está relacionada ao lançamento de esgoto doméstico sem o devido tratamento. Somado ao descarte contínuo de esgoto, há a questão da persistência dos compostos que leva em média 150 dias para se degradar. Além das alterações hepáticas e nos sistemas reprodutivos, as espécies analisadas apresentavam tamanho e massa corporal menores que a média.

Isso pode estar relacionado à exposição aos estrogênios que tende a causar prejuízo no crescimento das populações de peixes. O mesmo fato também foi observado em peixes criados em cativeiro e que foram submetidos à contaminação estrogênica (WEBER et al., 2017).

Dessa forma, considerando a contaminação dos compartimentos ambientais pelas substâncias emergentes, paralelamente há um risco expressivo de se contaminar também os organismos de toda a cadeia trófica. Isso pode ser ocasionado por espécies como as bentônicas e crustáceos, por exemplo, que se alimentam de microrganismos presentes nos sedimentos de corpos hídricos causando processos de bioacumulação e a disseminação pela cadeia alimentar, por meio da biomagnificação (ROIG et al., 2013).

1.2 AMOSTRAGEM PASSIVA

Uma forma de auxiliar na determinação dos contaminantes emergentes e que vem ganhando destaque, inclusive com recomendação expressa por parte de órgãos governamentais, é por meio do uso de amostradores passivos (PARLAMENTO EUROPEU, 2013).

De uma forma geral, o princípio de funcionamento dos dispositivos baseados na amostragem passiva está relacionado à livre migração dos compostos de interesse de um meio investigado para o meio coletor.

A migração das espécies ocorre a partir de uma diferença dos potenciais químicos das espécies entre tais meios. Assim, o amostrador uma vez aplicado no meio, a difusão dos analitos (espécies metálicas ou compostos orgânicos) ocorre através de uma barreira ou membrana difusiva bem definida que regula a migração até ser sorvido pela membrana coletora ou ligante.

Da mesma forma, algumas espécies de organismos vivos também podem ser utilizadas como indicadores da qualidade da água, por exemplo, moluscos, crustáceos e peixes. No entanto, o acúmulo dos analitos em organismos vivos depende de um maior tempo de contato bem como de etapas de preparo das amostra mais complexas (OHE; WATANABE; WAKABAYASHI, 2004; AMATO et al., 2018).

Considerando esses aspectos, a amostragem passiva por meio de dispositivos sintéticos tem se tornado cada vez mais comum tanto na determinação de espécies inorgânicas quanto orgânicas em compartimentos ambientais como ar, água, sedimento e solo (LOHMANN; MUIR, 2010; BOOIJ et al., 2016; CHEN et al., 2017a).

Uma das vantagens em se utilizar a amostragem passiva, em detrimento da convencional, reside no fato de que apenas alguns dispositivos são suficientes para se obter informações acerca da concentração de contaminantes em um determinado corpo hídrico em função do tempo de aplicação do amostrador.

Por outro lado, ao se lançar mão da amostragem convencional, a amostra obtida representará as condições do local apenas no instante da coleta. Desse modo, para a determinação da concentração dos analitos é necessária uma discussão mais ampla das condições do meio ao qual o corpo hídrico está inserido. As condições climáticas bem como o lançamento clandestino de contaminantes podem refletir nas flutuações das concentrações dos contaminantes em função do tempo e a amostragem convencional não supre essa lacuna (ROLL; HALDEN, 2016).

Ainda assim, para que a amostragem seja representativa, o número de amostras deve ser expressivo e as coletas realizadas com maior frequência. Dessa forma é possível perceber que a amostragem convencional é significativamente mais

dispendiosa e os dados obtidos são mais sujeitos a questionamentos. Isso ocorre principalmente em função da garantia da integridade das amostras que, geralmente, percorrem longas distâncias desde o ponto de coleta até o laboratório onde serão feitas as análises (GÓRECKI, T., NAMIENIK, J., 2002).

O emprego de amostradores passivos transpõe essas dificuldades e confere uma expressiva redução de custos com transporte, solventes, reagentes, geração de resíduos e exposição do analista a riscos de saúde, por exemplo. Sob esse aspecto, essas técnicas atendem todas as recomendações da química analítica verde, ou seja, são ambientalmente amigáveis (WARNKEN; ZHANG; DAVISON, 2007; MAYER; WANIA; WONG, 2014).

Nesse contexto, a amostragem passiva tem tido um grande destaque nos últimos anos, uma vez que novos amostradores têm sido desenvolvidos e testados a fim de determinar inúmeros contaminantes em corpos aquáticos (BOOIJ et al., 2016).

O aprimoramento dessas técnicas de amostragem está diretamente relacionado a crescente pressão que os ecossistemas vêm sofrendo em parte do descarte inadequado de rejeitos. Além disso, há um consenso acerca da manutenção da qualidade do ambiente, especialmente dos recursos hídricos, que é reconhecido pela sociedade como algo prioritário.

Somado a isso, os inúmeros trabalhos divulgados na literatura sobre a detecção de poluentes antrópicos têm chamado a atenção pelo impacto que podem ser ocasionados aos ecossistemas e aos seres humanos.

Como resultado, algumas redes internacionais de avaliação da qualidade ambiental vêm sendo criadas e o progresso desses grupos de pesquisa tem sido exitoso a fim de mapear a qualidade do ar, da água e do solo, por exemplo (GÓRECKI, T., NAMIENIK, J., 2002; VRANA et al., 2005; LOHMANN; MUIR, 2010).

Considerando que os compartimentos ambientais estão interligados, os corpos aquáticos, por exemplo, podem cruzar as fronteiras internacionais e levar consigo uma carga de poluentes de um país a outro.

Dessa forma, existe uma necessidade de mapear a qualidade dos compartimentos ambientais com dados comparáveis e representativos sobre cargas e tendências de poluentes. Assim, vários países europeus vêm atuando na criação de acordos internacionais e no estabelecimento de legislações a fim de garantir a qualidade do meio ambiente.

A fim de atingir tais objetivos, é necessário obter informações confiáveis que sejam comparáveis entre os laboratórios de pesquisa, que sejam representativas da qualidade ambiental e que forneçam avaliações de risco e decisões sobre ações corretivas. Do contrário, a obtenção de dados e as informações incoerentes podem ocasionar elevados prejuízos tanto no aspecto ambiental quanto econômico.

Nesse sentido, há vários anos os métodos analíticos e instrumentais foram priorizados a fim de quantificar com confiabilidade os níveis de concentração dos poluentes nas amostras. No entanto, menos atenção foi dedicada aos procedimentos de amostragem que, por sua vez, são cruciais no processo de monitoramento, apesar das incertezas associadas a esta fase serem expressivas.

Existe, portanto, a necessidade de desenvolver estratégias e tecnologias robustas e de baixo custo que sejam capazes de fornecer uma quantidade de informações confiáveis para as agências de proteção ambiental e governantes.

Atualmente, os amostradores passivos têm se mostrado como uma alternativa eficiente aos métodos tradicionais de amostragem. Historicamente, os amostradores passivos estão relacionados ao desenvolvimento de dosímetros pessoais que, ainda hoje, são utilizados nos ambientes de trabalho na determinação vários tipos de contaminantes. Desde então, a amostragem passiva tem sido aplicada nos compartimentos ambientais.

Vários tipos de amostradores passivos têm sido desenvolvidos com a finalidade de amostrar espécies metálicas, inorgânicas e orgânicas em concentrações na ordem de ng/L. A aplicação desses dispositivos pode ocorrer em períodos de semanas a meses, o que permite um maior acúmulo de massa dos analitos em comparação às técnicas de amostragem ativa.

Consequentemente, o uso dessa abordagem proporciona menores limites de detecção em comparação às técnicas tradicionais de amostragem. Atualmente, há disponível no mercado vários tipos de amostradores passivos, e aqui são apresentados os três mais relevantes, segundo a literatura.

1.2.1 AMOSTRADOR INTEGRATIVO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POLARES (POCIS)

O amostrador integrativo de substância orgânica polar ou POCIS foi desenvolvido para amostrar compostos orgânicos solúveis em água. O dispositivo

POCIS é um amostrador passivo e isso implica em não haver nenhum tipo de força eletromecânica ou supervisão durante sua aplicação.

Esse amostrador passivo fornece uma concentração média, *in situ*, dos compostos em função do tempo, que pode variar de semanas a meses. Sua aplicação principal tem sido a de determinar a concentração de contaminantes emergentes (NAMIEŚNIK et al., 2005).

A estrutura básica desse dispositivo consiste em um material sorvente sólido, geralmente a resina Oasis HLB, que permanece preso entre as duas membranas microporosas de polietersulfona (PES), com 3,3 cm de diâmetro. Esse conjunto é parafusado entre duas placas metálicas com 7 cm de diâmetro. As membranas permitem que a água e os contaminantes atravessem o sorvente onde acabam retidos (BOOIJ et al., 2017).

As membranas, por sua vez, impedem a passagem de material particulado e são resistentes a formação de biofilmes que impedem a permeação dos compostos de interesse. Os materiais sorventes podem ser substituídos por outros que apresentem maior afinidade pelos compostos que pretende amostrar.

Após o período de aplicação do dispositivo, o mesmo é transportado para o laboratório, onde é desmontado e a fase sorvente é tratada com um solvente orgânico adequado para extrair os compostos de interesse (CHALLIS; HANSON; WONG, 2017).

Considerando que o volume de água que passa pelo dispositivo durante a amostragem é um dado que deve ser conhecido ou estimado com o mínimo de precisão, este parâmetro também é uma fonte de questionamentos quanto ao uso desse dispositivo. Isso ocorre, pois, a determinação da concentração das espécies depende dessa variável. Ou seja, a concentração está diretamente sujeita a vazão do rio.

Nesse sentido, a aplicação do dispositivo deve ser evitada em períodos de instabilidade climática, principalmente no de chuvas repentinas. Apesar de o fator climático exercer expressiva influência nas determinações das concentrações dos analitos, o dispositivo necessita ser aplicado no corpo hídrico por períodos superiores a sete dias (FAUVELLE et al., 2014; ŠKODOVÁ et al., 2016).

Nesse sentido, Poulier e colaboradores avaliaram o desempenho de amostradores POCIS em programas de monitoramento interlaboratorial da qualidade da água de rios franceses e compararam com técnica de extração em fase sólida

(SPE). Os amostradores utilizados no trabalho tinham como sorvente a fase Oasis HLB. Os dispositivos foram aplicados de março a dezembro, durante 14 dias de cada mês, a fim de determinar 34 agrotóxicos.

Após esse período, os dispositivos foram recolhidos e desmontados, e a fase sorvente foi eluída com metanol e acetato de etila, seguida da determinação por LC-MS/MS. Segundo os autores, as medidas das concentrações das espécies de interesse variaram entre 0,18 e 1,1 µg/L, e apresentaram satisfatórios desvios-padrão relativos entre 3 e 28% o que são comparáveis com a SPE.

Os autores concluíram afirmando sobre as dificuldades em se obter o valor da vazão dos rios a fim de poder calcular a concentração dos analitos. No entanto, essa limitação foi superada pelo ganho com a representatividade da amostragem em função do tempo quando se compara com a amostragem convencional (POULIER et al., 2014).

Criquet e colaboradores compararam o uso do amostrador POCIS com a amostragem convencional de água de rio a fim de determinar fármacos e agrotóxicos. Para isso, utilizaram a fase Oasis HLB preenchendo o amostrador POCIS e para a amostra composta de água. Os cartuchos de SPE foram utilizados na etapa de pré-concentração das amostras que também eram preenchidos com a fase Oasis HLB.

Os amostradores passivos permaneceram submersos por duas semanas, e durante o mesmo período, alíquotas de água foram retiradas, tratadas e eluídas nos cartuchos de SPE. Como resultados, os pesquisadores determinaram concentrações máximas variando entre 0,8 e 970 ng/L.

Os autores concluíram afirmando que houve convergência de resultados para 75% das amostras analisadas ao se comparar as amostragens passiva e convencional. Além disso, em baixas concentrações foi constatada uma subestimação dos valores, o que pode ser atribuído ao uso de valores de taxa de amostragem mal dimensionados, por conta das variáveis do corpo hídrico investigado (CRIQUET et al., 2017).

1.2.2 DISPOSITIVO DE MEMBRANA SEMIPERMEÁVEL (SPMD)

Da mesma forma que o POCIS, o dispositivo de membrana semipermeável ou SPMD também é um amostrador passivo que foi desenvolvido para ser aplicado *in*

situ. O dispositivo SPMD foi desenvolvido e patenteado por pesquisadores da U.S. Wildlife Service em 1990 para amostrar compostos orgânicos semivoláteis de caráter apolar ou hidrofóbico, por exemplo, bifenilas policloradas (PCB), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e alguns agrotóxicos (HUCKINS; TUBERGEN; MANUWEERA, 1990).

Esse tipo de amostrador pode fornecer a concentração média em função do tempo de aplicação que, nos ambientes aquáticos, pode durar dias ou até meses. O dispositivo é capaz de amostrar a fração dissolvida dos compostos de interesse simulando, por exemplo, a concentração em tecidos adiposos de organismos vivos (GÓRECKI, T., NAMIENIK, J., 2002).

A estrutura desse tipo de amostrador consiste em uma membrana com 2,5 cm de largura por 90 cm de comprimento, que é preenchida com 1 mL de um lipídio de elevada massa molar, como a trioleína que está encapsulada em um tubo formado por uma membrana de parede fina (~100 µm) de polietileno. Os compostos se difundem do meio amostrado para o lipídio onde permanecem concentrados (STUER-LAURIDSEN, 2005).

A aplicação dos amostradores ocorre em recipientes metálicos vazados que comportam até cinco dispositivos. Esse recipiente é utilizado a fim de proteger os dispositivos contra qualquer objeto do rio que venha a se chocar com o aparato de amostradores. Após a aplicação, os analitos são extraídos com hexano, e são submetidos ao tratamento da amostra (cleanup, fracionamento etc.) até a determinação cromatográfica.

A grande desvantagem em utilizar esse amostrador está no fato de que ele necessita ser calibrado antes da aplicação no corpo hídrico.

Nesse sentido, um dos parâmetros de calibração do amostrador implica em estimar a vazão da correnteza do corpo hídrico que por sua vez é uma medida complexa de se obter principalmente em decorrência das intempéries.

Além disso, a principal desvantagem é o complexo processo de extração dos analitos da fase receptora, a trioleína. Isso ocorre por meio do processo de diálise lançando mão de solventes apolares que, por sua vez, é um processo moroso e muitas vezes requer dias para ser finalizado.

Apesar dessas desvantagens, os dispositivos têm sido aplicados em alguns trabalhos principalmente na Europa, por conta da Diretiva 2000/60 que recomenda a

utilização de amostradores passivos nos programas de monitoramento de qualidade das águas (HARMAN et al., 2008).

Nesse sentido, Schintu e colaboradores utilizaram amostradores do tipo SPMD, a fim de monitorar por dois anos (2012 a 2014) a presença da fração solúvel de HPA em água marinha nas imediações de onde o navio de cruzeiro Costa Concordia naufragou em 2012, no sul da Itália.

Antes da aplicação dos dispositivos, os autores relatam que tiveram que avaliar uma série de locais para aplicação, a fim de garantir um valor adequado da medida das concentrações como: taxa de vazão e turbulência da água, temperatura, condutividade, profundidade média e turbidez.

Após essas verificações, os amostradores foram aplicados em um período de 28 a 70 dias a 5 m do leito marinho. Após a aplicação dos amostradores, a fase sorvente foi tratada e o extrato analisado via GC-MS. Os resultados mostraram que o somatório das concentrações de HPA variaram entre 13,9 pg/L a 13085 pg/L.

Os autores concluíram que os amostradores passivos foram capazes de determinar as baixas concentrações das espécies. Além disso, os resultados sugerem que a principal fonte de contaminação por HPA na região se deve ao tráfego de embarcações pesadas no local do acidente que foram usados a fim de remover a embarcação.

Isso pôde ser constatado quando os barcos rebocadores foram proibidos de navegar e as amostragens indicaram menores níveis de concentração das espécies. Após a retomada dos trabalhos as concentrações voltaram a aumentar (SCHINTU et al., 2018).

Em outro estudo, Lourenço e colaboradores avaliaram a presença da fração solúvel de HPA em água marinha com o auxílio do amostrador SPMD no polo petroquímico do estado do Rio Grande do Norte. As águas residuais desse polo petroquímico, que são descartadas no mar, apresentam em maior concentração de HPA.

Durante as campanhas amostrais, os amostradores passivos foram aplicados por 55 dias. Após o período de aplicação, os dispositivos foram retirados do mar, e as extrações foram realizadas com hexano durante 24 h, e os extratos analisados por GC-MS. Os autores relataram que os níveis de concentração variaram entre 15 a 238 ng/L, que são valores próximos ao encontrados na região do Mar do Norte, na Noruega.

No entanto, os autores concluíram que o lançamento de águas residuais das indústrias representa uma fonte de contaminação constante do ecossistema, e o dispositivo SPMD se mostrou uma ferramenta útil para o monitoramento dessas atividades.

1.2.3 DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT)

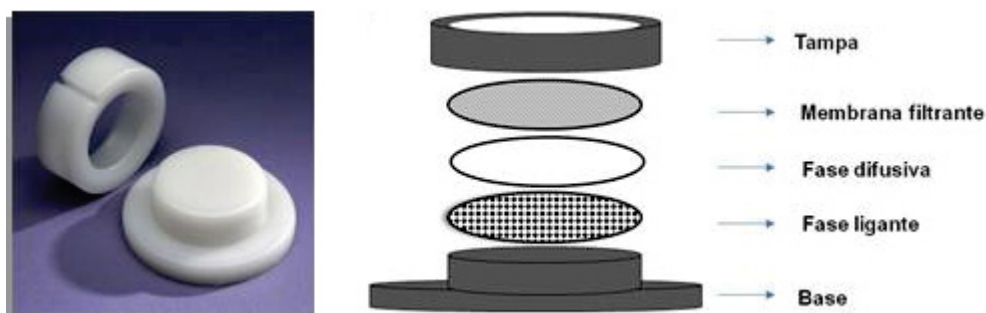
O desenvolvimento do amostrador passivo que se baseia na difusão em filmes finos por gradiente de concentração, também conhecido como DGT, representa uma abordagem relativamente recente e promissora a fim de determinar espécies metálicas.

Foi em 1994 quando os pesquisadores William Davison e Hao Zhang tiveram os resultados de sua pesquisa inédita publicada na revista Nature (DAVISON; ZHANG, 1994).

Nesse trabalho, foi descrita uma abordagem simples para determinar, *in situ*, a concentração de espécies em nível traço e que, diferentemente dos outros amostradores, não necessitava do valor de vazão do corpo hídrico investigado.

O amostrador passivo DGT possui aproximadamente 4 cm de diâmetro, e é constituído de uma base em forma de pistão e uma tampa que são feitos a partir de um polímero acrilonitrila butadieno estireno ou ABS, conforme mostra a FIGURA 8.

FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM DISPOSITIVO DGT QUE É CONSTITUÍDO POR UMA BASE EM FORMA DE PISTÃO E UMA TAMPA COM JANELA DE PERMEAÇÃO DOS ANALITOS ENTRE AS QUAIS SÃO ACONDICIONADAS AS FASES DIFUSIVA E LIGANTE



FONTE: Adaptação www.dgtresearch.com (2015)

A tampa contém uma janela com 2,5 cm de diâmetro por onde os analitos se difundem do meio amostrado até serem sorvidos na fase ligante. Entre a tampa e o

pistão são adicionadas três membranas: (i) membrana filtrante, que protege as demais fases de partículas que possam causar algum dano, (ii) uma fase difusiva, que é formada por um gel de poliacrilamida que é permeável e controla a difusão das espécies de interesse, e (iii) uma fase ligante, formada por um material capaz de sorver as espécies de interesse e que está imobilizado em gel de poliacrilamida.

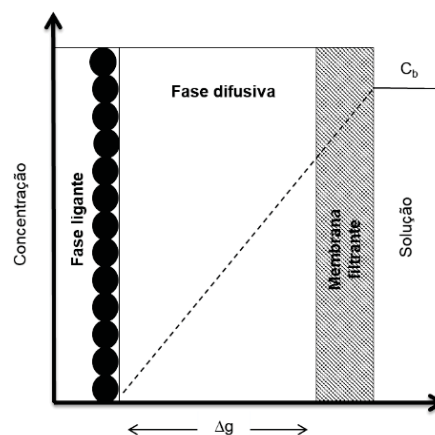
O transporte de massa das espécies na fase difusiva é controlado por um processo difusional, definido pela Primeira Lei de Difusão de Fick, onde os analitos se difundem do meio amostrado para a fase ligante, devido ao gradiente de concentração entre os meios, conforme apresenta a FIGURA 9. A concentração dos analitos pode ser calculada a partir do rearranjo da Equação 1 na Equação 2, uma vez que são conhecidos os valores da massa das espécies na fase ligante, do coeficiente de difusão e do tempo de aplicação do amostrador.

$$M = \frac{D C A t}{\Delta g} \quad (\text{Equação 1})$$

$$C = \frac{M \Delta g}{D A t} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde M é a massa medida da espécie de interesse acumulada no gel de ligação, Δg é a espessura da camada de gel difusivo, D é o coeficiente de difusão do produto químico alvo na camada difusora de gel, t é o tempo de exposição e A é a área de exposição do amostrador. Devido a espessura de Δg , o DGT se torna significativamente insensível às condições hidrodinâmicas.

FIGURA 9: PROCESSO DIFUSIONAL DAS ESPÉCIES AMOSTRADAS DO MEIO PARA O DISPOSITIVO DGT



Legenda: C_b é a concentração do analito no meio. Δg é espessura da fase difusiva.
FONTE: Adaptação ZHANG e DAVISON (1995)

Segundo os autores, foi possível obter dados quantitativos sobre a concentração das espécies em períodos de aplicação curtos que variaram de horas a semanas.

Com relação aos resultados obtidos nesse trabalho, os níveis de concentração de zinco na água do mar foram comparáveis às medições eletroquímicas. Além disso, os autores já levantavam a possibilidade de aplicar os amostradores DGT na determinação de qualquer espécie química, tanto inorgânica quanto orgânica, considerando o mesmo processo difusional.

Os autores ainda ressaltaram as vantagens em se utilizar o amostrador passivo DGT. Dentre elas destaca-se o fato de poder ser aplicado para determinar a concentração média das espécies em função do tempo e *in situ*, ou seja, diretamente no local de interesse.

Além disso, a amostragem com o dispositivo DGT possibilita um aumento na detectabilidade, pois permite a pré-concentração dos analitos, redução dos efeitos de matriz, economia de tempo e de consumo de solventes. Também reduz significativamente a degradação e a adulteração das amostras durante o transporte ou armazenagem. Fatos comuns no processo de amostragem convencional.

Diferentemente de outros tipos de amostradores passivos, o dispositivo DGT não requer calibração *in situ* ou laboratorial e não depende das condições hidrodinâmicas, que podem resultar em considerável incerteza na determinação das espécies de interesse. Assim, desde 1994 inúmeros trabalhos vem sendo desenvolvidos em vários países a fim de determinar espécies inorgânicas, tanto é que os valores dos coeficientes de difusão para as espécies investigadas já estão tabelados e disponíveis no website www.dgtresearch.com (DOS ANJOS; ABATE; GRASSI, 2010; HUTCHINS et al., 2012; UHER; TUSSEAU-VUILLEMIN; GOURLAY-FRANCE, 2013; DE SOUZA et al., 2014; CHOSTAK et al., 2015; AMATO et al., 2018; GAO et al., 2018).

A determinação do coeficiente de difusão era o único parâmetro que, no início, precisava ser determinado experimentalmente para a determinação de espécies inorgânicas. No entanto, como a utilização do dispositivo DGT para a determinação de tais analitos se tornou fortemente difundida e consolidada, os valores dos coeficientes de difusão estão disponíveis para consulta pública.

No entanto, a utilização do dispositivo DGT para a determinação de espécies orgânicas ainda é um desafio. A primeira publicação nessa linha ocorreu em 2012 e,

ainda hoje são escassos os trabalhos sobre o tema. A fim de diferenciar os amostradores DGT para a determinação de espécies inorgânicas e orgânicas, foi adicionado o prefixo “o” antes do acrônimo DGT. Assim, tais dispositivos são chamados de o-DGT.

Nesse sentido, Chen e colaboradores avaliaram o desempenho do amostrador o-DGT frente ao antibiótico sulfametoxazol. Para isso, a resina XAD18 foi imobilizada tanto em gel de agarose quanto em gel de poliacrilamida, a fim de compor a fase ligante do dispositivo. Ambos os géis também foram empregados na preparação da fase difusiva.

Os autores relataram que a sorção do composto na fase ligante aumentou significativamente com o tempo, e que a resina XAD18 pôde ser aplicada nas análises de rotina, desde que seja imobilizada apenas no gel de agarose. Eles observaram que a eluição a partir do gel de poliacrilamida proporcionou menores recuperações, considerando que o analito apresentou afinidade pelo gel.

Além disso, os autores também investigaram a influência do pH (6 a 9) e da força iônica (0,001 a 0,1 mol/L) sobre a capacidade sortiva da fase ligante, e concluíram que a sorção não foi afetada por tais parâmetros. Também foi determinado experimentalmente o coeficiente de difusão do composto sulfametoxazol.

Os autores concluíram afirmando que a aplicação do dispositivo o-DGT para a determinação do antibiótico *in situ* foi exitosa, pois permitiu a determinação do analito na concentração de 7,6 ng/L (CHEN; ZHANG; JONES, 2012).

Dong e colaboradores relatam ter desenvolvido um dispositivo o-DGT para amostragem especificamente de clorofenol, considerado um dos poluentes encontrados em efluentes industriais e que apresenta potencial de se bioacumular na cadeia trófica, sendo também considerado de alto potencial carcinogênico.

Para essa nova configuração do dispositivo o-DGT, foi utilizada uma membrana de nylon, composta de poliimida, como fase difusiva. Esse material foi escolhido devido a sua resistência, flexibilidade e por não interagir com compostos orgânicos. Sob este filtro foi aplicado um polímero, atuando como fase ligante, com capacidade de reconhecimento molecular (MIP).

Este material foi obtido a partir da polimerização de monômeros juntamente com o composto de interesse na presença de um solvente que, em seguida, foi removido deixando espaços que apresentam tamanho, forma e orientação do grupo

funcional eluído. Segundo os autores, foram avaliadas as influências do pH e força iônica, que por sua vez não mostraram efeitos sobre a sorção do analito na fase ligante.

Também foi determinado experimentalmente o coeficiente de difusão para o composto de interesse. A aplicação do dispositivo em amostras reais de uma estação de tratamento de esgoto possibilitou a determinação da concentração de 1,8 mg/L. A partir desse resultado, os autores concluem que esse amostrador se caracteriza como uma ferramenta em potencial para avaliar a presença de clorofenol em amostras aquosas (DONG et al., 2014).

Em outro estudo, Chen e colaboradores desenvolveram fases ligantes com três tipos de sorventes imobilizados em agarose: HLB, StrataX e XAD18. O objetivo era determinar 13 compostos, dentre eles alguns parabenos, alquilfenóis e triclosan em águas fluviais. Após a otimização e a avaliação do desempenho de cada fase ligante, os autores constataram que o aporte do analitos ocorreu de forma mais rápida com o sorvente XAD18, seguido da resina HLB e StrataX.

No entanto, o acúmulo de massa dos compostos de interesse foi mais eficiente com a resina HLB. Desse modo, a resina passou a ser utilizada para as demais etapas do trabalho, inclusive na aplicação ambiental. Posteriormente, a fim de constatar as vantagens da utilização do dispositivo o-DGT sobre a amostragem ativa, o dispositivo permaneceu exposto por sete dias em uma estação de tratamento de esgoto, e com o auxílio de uma sonda manual e outra automática foram coletadas amostras de água da mesma estação.

Segundo os autores, as amostras coletadas pelas sondas tiveram que ser filtradas e depois pré-concentradas em cartuchos de SPE. Em contrapartida, a membrana filtrante do o-DGT impediu o aporte de moléculas com maiores massas molares, como as substâncias húmicas, além de possibilitar um extrato mais limpo.

Analiticamente, o amostrador diminuiu os limites de detecção por meio da pré-concentração dos compostos *in situ*. Os níveis de concentração medidos por meio do amostrador o-DGT e pela amostragem convencional se mostraram semelhantes, na faixa de 10 a 1000 ng/L, o que torna o amostrador mais competitivo tendo em vista as facilidades de se tratar as amostras e outras vantagens já mencionadas (CHEN et al., 2017b).

Por último, Zhang e colaboradores investigaram a capacidade dos sorventes XAD18, HLB, MCS e carvão ativado para serem utilizados na fase ligante do o-DGT,

frente aos compostos de interesse metcatinona e efedrina, substâncias são consideradas drogas de abuso, encontradas em águas fluviais. Após a otimização da fase ligante com seus respectivos sorventes, os experimentos de sorção e dessorção foram realizados e dentre as quatro fases avaliadas, apenas a HLB apresentou recuperação inferior a 80%.

A fase XAD18 apresentou ligeiramente uma melhor recuperação em comparação ao carvão ativado, no entanto apenas XAD18 e HLB foram mantidas para as demais etapas do estudo. Os estudos com pH e força iônica não mostraram efeitos significativos na sorção dos analitos e os coeficientes de difusão foram determinados experimentalmente.

Os autores constataram que o aporte dos compostos na fase ligante ocorreu linearmente, conforme a 1ª Lei de Difusão de Fick. Assim, como resultado, a efedrina foi encontrada em todas as 15 amostras coletadas e a concentração variou de 40 a 160 ng/L, ao passo que a metcatinona foi encontrada abaixo dos limites de quantificação.

Os autores concluem ressaltando que os resultados da aplicação do o-DGT em amostras reais foram comparáveis aos da aplicação com SPE. Além disso, o dispositivo o-DGT apresenta potencial para ser aplicado na determinação de várias outras substâncias em estudos futuros (ZHANG et al., 2018).

1.3 SORVENTES À BASE DE CARVÃO

Como exemplificado na seção anterior, o desenvolvimento do amostrador passivo do tipo o-DGT vem ocorrendo por meio da utilização de materiais sorventes de alta eficiência que, no entanto, apresentam alto custo de aquisição. Nesse sentido, há também relatos na literatura da utilização de materiais de baixo custo e que muitas vezes são sintetizados em laboratórios de pesquisa. É o caso, por exemplo, dos sorventes a base de carvão.

Um dos sorventes de alta capacidade sorviva e de custo baixo é o carvão ativado. Esses materiais já tiveram e ainda conservam sua utilização na medicina, associados a medicamentos, na indústria de higiene pessoal, no setor bélico e no tratamento e purificação de água.

O carvão ativado pode ser obtido dos mais diversos tipos de biomassa, por exemplo, resíduos das indústrias sucroalcooleira, madeireira e alimentícia. Nesse

cenário, o Brasil é mundialmente reconhecido como um celeiro desses produtos agrícolas bem como de seus resíduos. Por outro lado, os resíduos dessa elevada produção acabam se tornando um problema ambiental.

Um exemplo disso é a casca da árvore acácia negra ou *Acacia mearnsii*. Trata-se de uma espécie bem adaptada ao clima brasileiro e sua casca apresenta elevados teores de tanino, que é empregado nas indústrias de couro, farmacêutica, petroquímica, tratamento de esgoto, dentre outras (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; GÓMEZ-MUÑOZ, 2010).

Estima-se que a indústria nacional utilize mais de 70 mil toneladas de acácia negra, e os rejeitos desse material acabam sendo dispensados no ambiente. Por meio de um processamento adequado esse material pode originar um carvão ativado de elevada capacidade sortiva e satisfatórias estabilidades química e mecânica. Uma das aplicações desse material, tanto na forma granular ou em pó, se dá na purificação de ar e de água (GEÇGEL; ÜNER, 2015).

Além disso, estudos vêm sendo realizados com várias espécies de carvões ativados, obtidos a partir de resíduos de diversas matérias-primas, no intuito de remover ou auxiliar na investigação da presença de uma classe de compostos que ao longo do tempo tem se tornado ubíquos nos corpos hídricos: os contaminantes emergentes.

Dentre eles são compostos originários de plastificantes, fármacos, produtos de higiene e aditivos industriais que diante do elevado consumo acabam aportando em rios e mares. Nesse contexto, Uner e colaboradores utilizaram o fruto de árvore-da-trombeta ou *Catalpa bignonioides* como matéria-prima para a obtenção de carvão ativado de baixo custo.

Para isto, foram pesados 10 g do fruto seco que, em seguida, foram colocados em solução de várias concentrações de cloreto de zinco por uma hora. Após essa etapa, a carbonização foi realizada durante 1 h a 600° C. O carvão obtido foi caracterizado utilizando o analisador elementar Brunauer-Emmet-Teller (BET), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os autores constataram que a maior área superficial do carvão ativado, de 896,02 m²/g, foi obtida pela impregnação de 30% de ZnCl₂ (m/m).

Os experimentos visando a maior eficiência no processo de remoção de azul de metileno da solução aquosa pelo carvão ativado foram realizados investigando

diferentes fatores, tais como temperatura, pH, concentração de adsorvente, concentração de corante e tempo de contato.

A partir dos dados obtidos, sob condições otimizadas, os autores concluíram que a capacidade máxima sortiva para a remoção de azul de metileno da solução aquosa pelo carvão ativado do fruto da árvore-de-trombeta foi calculada como sendo de 271 mg/g a 25° C.

Em outro trabalho, Sun e colaboradores investigaram a capacidade sortiva de dez tipos de biocarvões, produzidos a partir da pirólise da biomassa de gramíneas e fragmentos arbóreos nas temperaturas de 200 a 600° C durante 1 h. A caracterização dos biocarvões foi realizada por meio de analisador BET, espectroscopias FTIR e de Raio-X.

Os compostos alvo avaliados foram os agrotóxicos fluridona e norflurazon. O nível de concentração dos compostos em solução aquosa ao qual foram expostos os carvões variou de 400 a 18000 µg/mL. A aplicação do biocarvão nas soluções se deu por dois dias, e após esse período as soluções foram centrifugadas, e o sobrenadante foi retirado e submetido a análise cromatográfica (LC-DAD).

Os dados mostraram que as biomassas aquecidas a 200° C exibiram menor sorção dos compostos alvo. Segundo os autores isso está relacionado ao fato de a combustão dos materiais não ter sido completa e de ainda haver fibras de celulose que não apresentam sortividade satisfatória.

Assim, tanto as gramíneas quanto os fragmentos arbóreos que foram pirolisados a 400° C apresentaram o maior nível de sortividade dos agrotóxicos. Isso pode estar relacionado à quantidade de carbonos amorfos formados durante a combustão em temperatura adequada para ambas as biomassas. Segundo os autores, tais carbonos estão ligados por átomos de hidrogênio, que são capazes de formar ligações de hidrogênio que apresentam fortes interações com moléculas que contêm grupos funcionais de caráter polar.

Os biocarvões pirolisados entre 500 e 600° C, por sua vez, apesar da combustão completa das matérias primas, são constituídos por carbonos aromáticos condensados, que são caracterizados por não apresentar interação satisfatória com moléculas de caráter polar como os agrotóxicos investigados nesse trabalho.

Assim, os autores concluem que a aplicação do biocarvão obtido a 400° C apresenta a grande vantagem na agricultura de não permitir que esses compostos permeiem o solo e acabem aportando os lençóis freáticos. No entanto, isso se torna

um problema caso os fertilizantes aplicados apresentem afinidade pelo biocarvão e acabem ali retidos sem nutrir a planta. (SUN et al., 2011).

Nesse contexto, a determinação dos contaminantes emergentes requer o desenvolvimento de técnicas que auxiliem na identificação e quantificação de tais compostos, e os dispositivos o-DGT vêm de encontro a essa demanda.

Portanto, com base nas potencialidades dos dispositivos empregando DGT e diante da abundância de biomassa disponível ser utilizada como sorventes de alta eficiência, buscou-se com esse trabalho desenvolver e aplicar as fases ligantes e difusivas do dispositivo DGT para a determinação de contaminantes emergentes em águas naturais via GC-MS.

A determinação de classe de compostos é extremamente relevante, especialmente no Brasil, pois além das deficiências sanitárias ainda são escassas as informações acerca da distribuição desses compostos nos corpos hídricos.

2 OBJETIVOS

Assim, este trabalho teve como principal objetivo avaliar a utilização de três diferentes fases ligantes para amostradores passivos baseados na técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (o-DGT) para a detecção de contaminantes emergentes em águas naturais. Além disso, o trabalho contemplou:

- I. Implantação dos protocolos analíticos para a determinação dos contaminantes emergentes por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS);
- II. Obtenção das fases ligantes a partir da imobilização de sorventes alternativos e de baixo custo como carvão ativado comercial, biocarvão de casca de acácia esgotada e biocarvão de osso de boi em hidrogel de agarose;
- III. Avaliação das diferentes fases de ligação referentes às suas propriedades sortivas e dessortivas frente aos diversos tipos de contaminantes emergentes;
- IV. Determinação dos coeficientes de difusão dos analitos, determinação da massa acumulada dos analitos nas fases ligantes em função do tempo, avaliação do efeito do pH e da força iônica frente capacidade sortiva das fases ligantes;
- V. Aplicação dos dispositivos com melhor desempenho em matrizes aquosas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Todos os solventes utilizados (metanol, clorofórmio, acetato de etila, acetonitrila, diclorometano, acetona e hexano) possuem pureza adequada para a determinação de concentrações em nível traço de compostos orgânicos (grau HPLC). Os compostos de interesse investigados nesse trabalho foram estriol, 17- β -estradiol, estrona, ibuprofeno, 4-octilfenol, 4-nonilfenol, triclosan, bisfenol-A e diclofenaco. Além destes, foram utilizados como padrões internos deuterados os compostos bisfenol-A-D16, ibuprofeno-D3 e 17- β -estradiol-D3. Todos apresentam pureza superior a 95% e foram adquiridos da Sigma-Aldrich. As soluções estoque e trabalho foram preparadas diluindo em metanol os padrões sólidos e as concentrações individuais são mostradas conforme a TABELA 3.

TABELA 3: CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES ESTOQUE E TRABALHO PREPARADAS INDIVIDUALMENTE EM METANOL

| Analitos | Estoque (mg/L) | Trabalho (mg/L) |
|----------------------------------|----------------|-----------------|
| Estriol | 120 | 1,20 |
| 17- β - Estradiol | 120 | 1,20 |
| Estrona | 90 | 0,90 |
| Ibuprofeno | 100 | 1,00 |
| Octilfenol | 100 | 1,00 |
| Nonilfenol | 110 | 1,10 |
| Triclosan | 130 | 1,30 |
| Bisfenol A | 130 | 1,30 |
| Diclofenaco | 110 | 1,10 |
| 17- β -Estradiol deuterado | 100 | 1,00 |
| Bisfenol A deuterado | 100 | 1,00 |
| Ibuprofeno deuterado | 110 | 1,10 |

FONTE: O autor (2015)

O agente derivatizante N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida com trimetiltriclorosilano (BSTFA + TMCS 99:1) também foi adquirido da Sigma-Aldrich.

Com relação aos sorventes aplicados na produção das fases ligantes do dispositivo o-DGT, o carvão ativado comercial foi adquirido da empresa Synth. Segundo o laudo do revendedor, o material foi ativado por processo físico a elevada temperatura (700° C) e de granulometria inferior a 50 mesh ou 0,297 mm.

O biocarvão obtido a partir da casca de acácia esgotada foi gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Antonio Sálvio Mangrich e Dra. Juliana Schultz, do Laboratório de Pesquisa e Processos Ambientais (LABPPAM), da UFPR. Esse material foi sintetizado a partir da biomassa de um rejeito industrial e a temperatura da pirólise foi de 400° C e com granulometria irregular e indefinida.

Por último, o biocarvão de osso de boi foi cedido por um empresário da cidade de Maringá/PR que sintetizou o material sob temperatura de 800° C e com granulometria irregular e indefinida.

3.2 OTIMIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA

A otimização cromatográfica inicial foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (Focus/Polaris, Thermo). As injeções no GC foram feitas com o auxílio de um amostrador automático no volume de 1,0 µL.

O injetor foi operado a 300° C no modo splitless e a coluna cromatográfica era uma DB-5ms (Agilent): 30 m de comprimento, 0,25 mm de espessura e revestida com um filme de 0,25 µm de espessura contendo 5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano. Como gás de arraste foi empregado hélio com 99,999% de pureza e vazão de 1,0 mL/min.

O espectrômetro de massas foi operado no modo *full scan* ou de varredura completa de m/z 50 e 500, sendo que a ionização se deu pela ionização por elétron e o analisador de massas é do tipo *ion trap*.

A linha de transferência e a fonte de íons permaneceram com temperatura constante a 300° C e 250° C, respectivamente. Foram avaliados três programas de aquecimento do forno do cromatógrafo (n=3), visando diminuir o tempo de análise, associado a uma resolução eficiente dos analitos, conforme é apresentado na TABELA 4.

TABELA 4: AVALIAÇÃO DOS PROGRAMAS DE AQUECIMENTO DO FORNO DO CROMATÓGRAFO

| Programa 1 | | | Programa 2 | | | Programa 3 | | |
|------------------------------|---------|---------|----------------------------|---------|---------|----------------------------|---------|---------|
| Razão (°C/min) | Tf (°C) | t (min) | Razão (°C/min) | Tf (°C) | t (min) | Razão (°C/min) | Tf (°C) | t (min) |
| - | 100 | 2 | - | 100 | 2 | - | 100 | 2 |
| 12 | 310 | 3 | 15 | 160 | 2 | 10 | 310 | 7 |
| Duração da corrida: 22,5 min | | | 10 | 210 | 0 | Duração da corrida: 30 min | | |
| | | | 15 | 280 | 0 | | | |
| | | | 10 | 300 | 1 | | | |
| | | | 15 | 320 | 4 | | | |
| | | | Duração da corrida: 26 min | | | | | |

Neste trabalho, também foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de massas em tandem (GC-MS/MS TQ8040, Shimadzu) com injetor automático modelo AOC-5000 Plus. A coluna cromatográfica apresenta características semelhantes àquela utilizada no equipamento da Thermo e o gás de arraste apresenta o mesmo teor de pureza.

O espectrômetro de massas foi operado no modo de varredura completa de 50 e 500, sendo que a ionização se deu por impacto de elétrons e o analisador de massas é do tipo triplo quadrupolo.

Os demais parâmetros operacionais do sistema GC-MS Thermo foram mantidos para o do Shimadzu, inclusive os programas de aquecimento da coluna cromatográfica, utilizados para a determinação dos contaminantes emergentes.

A otimização do modo de monitoramento de íons selecionados (SIM) ocorreu após a identificação dos tempos de retenção e das razões massa/carga (m/z) dos íons molecular e dos mais intensos de cada um dos analitos no modo de varredura completa.

3.3 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO GC-MS

No intuito de aumentar os níveis de detectabilidade dos compostos, por meio da investigação de ajustes dos parâmetros que envolvem o GC-MS, foi realizado um planejamento fatorial 2^3 com ponto central ($n=2$), totalizando 18 experimentos. Os parâmetros avaliados foram: temperatura do injetor, duração da aplicação do pulso extra de pressão na coluna cromatográfica e a intensidade do pulso de pressão.

A TABELA 5 resume os parâmetros investigados e seus valores. A execução dos experimentos foi realizada no GC-MS Thermo, no modo de varredura completa.

TABELA 5: PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO GC-MS INVESTIGADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2³

| Parâmetros | Nível | | |
|-----------------------------------|-------|-----|-----|
| | (-) | 0 | (+) |
| 1 Temperatura do injetor (°C) | 200 | 250 | 300 |
| 2 Tempo do pulso de pressão (min) | 1 | 3 | 5 |
| 3 Pulso de pressão (kPa) | 10 | 80 | 150 |

FONTE: O autor (2015)

3.4 DERIVATIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES

Foram avaliados dois procedimentos, visando comparar a eficiência da derivatização dos compostos que apresentam grupos funcionais de caráter polar. Em ambas, a etapa comum a elas se deu a partir da adição de 1,0 mL de solução trabalho na concentração de 1,0 µg/L em um vial de 2,0 mL. Evaporou-se todo o metanol (solvente em que foram preparados os compostos-alvo) em um concentrador rotativo a vácuo (RVC 2-18 CD, Christ) a 60 °C por aproximadamente 20 min.

Após a secagem total do solvente adicionou-se 20 µL de derivatizante N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida com trimetiltriclorosilano (BSTFA-TMCS 99:1). No primeiro procedimento, o vial foi vedado e aquecido no forno do GC-FID a 70° C durante 5 min e outro em 30 min (n=3). Após esse tempo o vial foi retirado do forno, aguardou-se resfriar e foi feita a suspensão em hexano, seguida da injeção no GC-MS (TOYO'OKA, 1999).

No segundo procedimento, o vial foi vedado e a reação de derivatização foi realizada em forno micro-ondas, na potência de 840 W, durante 5 min (MACHADO, 2015). Ao finalizar essa etapa, o volume foi completado para 1,0 mL com hexano e injetado no GC-MS (n=3).

3.5 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE SORTIVA DO CARVÃO ATIVADO

A capacidade sortiva do carvão ativado em pó foi avaliada utilizando-se 100 mg de carvão ativado comercial que foram misturados, sob agitação magnética, em

5 mL de água ultrapura contendo os analitos nas concentrações de 1, 5 e 10 µg/L durante 24 h (n=3).

Os experimentos em branco utilizaram 100 mg de carvão ativado comercial que foram expostos apenas em água ultrapura (n=2). A imersão do carvão ativado comercial nas soluções se deu em frascos âmbar de 20 mL.

Após o período de contato, o processo de dessorção das amostras se deu pela transferência das amostras para tubos de centrifuga de 15 mL e centrifugação por 5 min. O sobrenadante foi descartado e ao carvão ativado comercial foram adicionados 5 mL de metanol e acetonitrila (2:1, v/v).

A mistura foi agitada em vortex por 1 min e, em seguida, as amostras foram centrifugadas, o sobrenadante foi transferido para um tubo de ensaio de vidro e completamente volatilizado no concentrador a vácuo (BENSTOEM et al., 2017).

A adição de solvente ao carvão foi realizada mais uma vez bem como o procedimento de extração, totalizando um volume de 10 mL que foram volatilizados no concentrador rotativo a vácuo. Fez-se a derivatização com 20 µL do derivatizante BSTFA-TMCS (99:1) e aquecimento em micro-ondas por 5 min.

Após isso, foi feita reconstituição da solução em 100 µL de hexano contendo 100 µg/L de padrão interno estradiol-d3 e injetou-se no GC-MS. Os valores de recuperação foram calculados com o auxílio dos softwares Microsoft Excel e OriginLab 9.0.

3.6 PRODUÇÃO DA FASE DIFUSIVA E IMOBILIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES EM GEL DE AGAROSE

A produção da fase difusiva se deu pela dissolução de 0,75 g de agarose em 50 mL de água ultrapura, previamente aquecida a 80° C, até que a solução ficasse translúcida. A solução permaneceu sob agitação constante com bastão de vidro e em seguida foi transferida ainda quente para ser moldada em um aparato experimental, utilizado para a produção das fases ligante e difusiva, que consiste de duas placas de vidro (22 cm x 22 cm) que foram pré-aquecidas a 70° C a fim de facilitar o escoamento do gel.

O conjunto de placas foi separado por espaçador de 0,8 mm de espessura a fim de obter géis com tal dimensão (FIGURA 10), e aguardou-se o resfriamento do

conteúdo da placa até aproximadamente até 25° C. O gel emoldurado foi cortado em círculos com 2,5 cm de diâmetro e armazenado em solução salina sob refrigeração.

Para a produção das fases ligantes, foram utilizados os biocarvões imobilizados em gel de agarose nas seguintes proporções: carvão ativado comercial e biocarvão de osso de boi 10% (m/v) e biocarvão de casca de acácia 3% (m/v). A diferença nas proporções está relacionada ao fato de que a disponibilidade dos primeiros carvões citados era muito maior que do último.

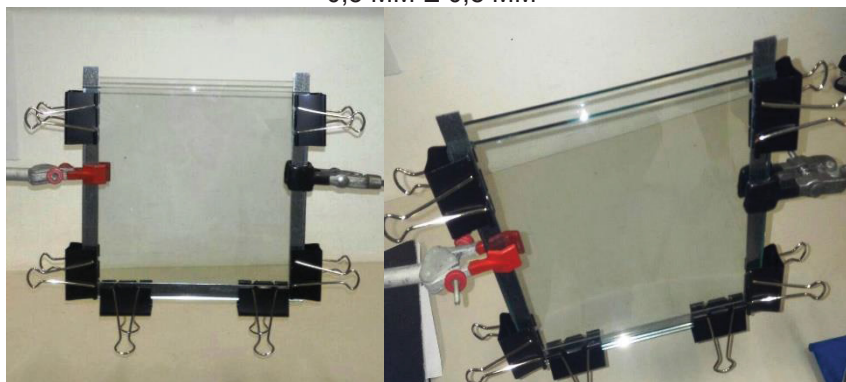
A imobilização dos biocarvões no gel de agarose se deu pela dissolução de 0,75 g de agarose em 50 mL de água ultrapura, previamente aquecida a 80° C, até que a solução ficasse translúcida.

Em seguida, em soluções distintas, adicionou-se o biocarvão (5,0 g de osso de boi e carvão ativado comercial e 1,5 g de casca de acácia esgotada) sob agitação constante com bastão de vidro, e em seguida a solução foi transferida ainda quente para ser moldada em duas placas de vidro (22 cm x 22 cm) pré-aquecidas a 70° C a fim de facilitar o escoamento do gel.

Aguardou-se o resfriamento do gel emoldurado até aproximadamente 25° C e, em seguida, o gel foi recortado em discos com 2,5 cm de diâmetro. Após isso, os discos foram armazenados sob refrigeração em solução de NaCl 0,01 mol/L.

O conjunto de placas foi separado por um espaçador de 0,5 mm de espessura, e as placas de vidro e os espaçadores foram presos por grampos, conforme mostra a FIGURA 10.

FIGURA 10: APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA A PRODUÇÃO DAS FASES LIGANTE E DIFUSIVA CONSTITUÍDO DE DUAS PLACAS DE VIDRO SEPARADAS POR ESPAÇADORES DE 0,5 MM E 0,8 MM



FONTE: O autor (2015)

3.7 CURVAS ANALÍTICAS

As curvas analíticas foram construídas a partir da solução trabalho contendo a mistura dos compostos de interesse, em oito níveis de concentração e em triplicata: 5, 10, 20, 40, 80, 120, 160 e 200 µg/L. A concentração do padrão interno, 17-beta-estradiol, foi mantida constante a 100 µg/L para todos os níveis da curva. O preparo e a injeção dos compostos se deram no mesmo dia. A regressão linear das curvas analíticas foi obtida a partir do cálculo da razão entre a área do pico do composto (AA) pela área do pico do padrão interno (API).

3.8 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES

3.8.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foram realizadas algumas análises a fim de caracterizar as amostras de carvão ativado comercial e biochar de casca de acácia esgotada. Dentre as análises, a microscopia eletrônica de varredura foi feita no equipamento JEOL JSM 6360-LV do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, com o objetivo de caracterizar a morfologia das amostras.

Para efeito de comparação, as imagens foram magnificadas em 100, 300, 1000 e 2500 vezes. No mesmo equipamento também foi realizada a análise química elementar por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) com resolução de 134 eV e detector de silício com lítio difundido Si(Li).

3.8.2 ANÁLISES TÉRMICAS

As análises de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas no Departamento de Química da UFPR no equipamento Netzsch STA 499F3, sob atmosfera de nitrogênio com razão de aquecimento de 10 °C/min a partir da temperatura ambiente até a temperatura máxima de 800° C (TG) e 600° C (DSC). As amostras de carvão ativado e biochar (30 mg) permaneceram em estufa a 100° C por 24 h e depois em dessecador até serem analisadas.

3.8.3 AVALIAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS PELA TITULAÇÃO DE BOEHM

Inicialmente, 50 mg de cada um dos carvões foram transferidos para béqueres, seguido da adição de 5,0 mL de base padronizada (NaOH , Na_2CO_3 ou NaHCO_3) 0,10 mol/L, com a mistura sendo mantida sob agitação constante durante 10 min e em repouso por 24 horas. Em seguida, cada uma das soluções foi filtrada e foram adicionados 10 mL de solução 0,10 mol/L de HCl padronizado com NaOH .

No entanto, nas soluções contendo Na_2CO_3 ou NaHCO_3 , foi realizada a eliminação de CO_2 atmosférico por meio de borbulhamento com $\text{N}_{2(g)}$ durante 5 min. Após isso, foi feita a titulação potenciométrica utilizando NaOH 0,10 mol/L padronizado com biftalato de potássio. Os valores de potencial foram medidos em um pHmetro Thermo Orion 3Star 157BNMD.

3.9 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA ELUIÇÃO DOS ANALITOS SORVIDOS NAS FASES LIGANTES

A fim de avaliar a eficiência do processo de eluição com os solventes acetona, metanol, acetonitrila e diclorometano, foi preparada uma solução aquosa pH 6,0 e força iônica de 0,01 mol/L, contendo os nove compostos de interesse na concentração de 50 $\mu\text{g/L}$. Em seguida, 5,0 mL dessa solução foram transferidos para frascos âmbar e em cada um deles foi adicionado um único disco da fase ligante contendo carvão ativado comercial, biocarvão de casca de acácia ou biocarvão de osso de boi ($n=3$).

Essas fases foram mantidas sob agitação constante de 100 rpm e temperatura de 25° C nos seguintes tempos: 30 min, 1 h, 5 h, 7 h, 24 h, 48 h, e 72 h. Também foi feita a eluição das fases ligantes sem que tivessem sido aplicadas na solução fortificada ($n=2$).

Após o período de aplicação das fases ligantes, elas foram retiradas dos frascos âmbar, transferidas para tubos de ensaio de vidro, e em seguida, foram adicionados 3 mL de solvente. Para os experimentos iniciais foi avaliada a eficiência dos solventes metanol, acetonitrila, diclorometano e aceta.

Procedeu-se a sonicação em banho ultrassônico por 5 min, e o eluato foi transferido para outro tubo de ensaio, com a sonicação sendo realizada outras duas vezes, totalizando um volume de 9 mL.

Após isso, os tubos de ensaio foram transferidos para o concentrador rotativo a vácuo a 60° C por 120 min, a fim de volatilizar o solvente até a secura. Procedeu-se a derivatização, a suspensão em 1,0 mL de hexano e injeção no GC-MS.

A partir da determinação das condições mais eficientes para eluir os compostos de interesse das fases ligantes, também foi possível estimar o fator de eluição de cada analito, que é a taxa de recuperação a partir do processo de eluição da fase ligante (ZHANG et al., 2018).

3.10 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH E DA FORÇA IÔNICA

Foram preparados 2,0 L de solução aquosa contendo os nove analitos na concentração de 20 µg/L. Em seguida, 200 mL da solução aquosa foram transferidos para béqueres e os valores de pH e força iônica foram ajustados com solução de HCl e NaOH 0,10 mol/L e NaCl_(s), respectivamente, conforme a TABELA 6.

Após o ajuste dos valores de pH e força iônica, três dispositivos o-DGT, devidamente montados com as fases difusiva e ligante, foram submersos na solução aquosa e permaneceram durante sete dias sob agitação de 100 rpm e temperatura controlada de 25° C.

Após os sete dias, os dispositivos o-DGT foram desmontados, a fase difusiva foi descartada, e a fase ligante foi transferida para um tubo de ensaio de vidro. Ao tubo foram adicionados 3,0 mL de metanol, e procedeu-se com a sonicação em banho ultrassônico por 5 min, com a transferência do eluato para outro tubo de ensaio.

TABELA 6: PARÂMETROS AVALIADOS NOS ESTUDOS DOS EFEITOS DE PH E FORÇA IÔNICA

| Béquer | Força Iônica (mol/L) | pH |
|--------|-------------------------|----|
| 1 | 0,001 | 4 |
| 2 | 0,001 | 6 |
| 3 | 0,001 | 8 |
| 4 | 0,001 | 10 |
| 5 | 0,01 | 6 |
| 6 | 0,1 | 6 |
| 7 | 0,5 | 6 |

FONTE: O autor (2015)

Essa etapa foi realizada outras duas vezes, totalizando 9 mL de eluato, cujo solvente foi completamente volatilizado no concentrador rotativo a vácuo a 60° C durante 120 min. Realizou-se a derivatização, a suspensão em hexano e injeção no GC-MS.

3.11 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE

A determinação do coeficiente de difusão aparente ocorreu por meio do preparo de uma solução contendo os nove compostos de interesse na concentração de 20 µg/L. Foram transferidos para béqueres o volume de 200 mL e os valores de pH e força iônica foram ajustados para 6,0 e 0,001 mol/L, respectivamente.

Os dispositivos o-DGT foram montados com as fases difusiva e ligante (carvão comercial, casca de acácia e osso de boi) e transferidos para os béqueres que foram mantidos sob agitação e temperatura constante de 25° C nos tempos de 8, 15, 24, 40, 48 e 72 h.

Após a execução dos experimentos, os dispositivos o-DGT foram desmontados, a fase ligante foi transferida para um tubo de ensaio de vidro, adicionaram-se 3 mL de metanol, foi sonificado por 5 min e o eluato foi transferido para outro tubo de ensaio.

Esse procedimento foi realizado outras duas vezes, totalizando 9 mL de eluato. O solvente foi completamente volatilizado no concentrador rotativo a vácuo a 60° C durante 120 min. Realizou-se a derivatização, a suspensão em hexano e injeção no GC-MS.

3.12 EXPERIMENTOS DE RECUPERAÇÃO COM O DISPOSITIVO O-DGT E APLICAÇÃO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Os experimentos de recuperação, visando avaliar o desempenho dos dispositivos o-DGT, foram realizados em três níveis de concentração: 1,0 µg/L, 4,0 µg/L e 20,0 µg/L. O preparo dos 4 L das soluções aquosas, nas quais os dispositivos foram aplicados, se deu pela diluição da solução padrão em água ultrapura, com o pH sendo ajustado para 6,0 e força iônica para 0,001 mol/L com NaCl.

Os dispositivos foram montados com um disco em gel da fase difusiva e da fase ligante a base de carvão ativado comercial, biocarvão de casca de acácia ou

biocarvão de osso de boi. Após a montagem dos dispositivos, os mesmos foram transferidos para frascos contendo a solução aquosa, e permaneceram sob agitação constante durante sete dias.

Após esse período, os dispositivos foram retirados da solução aquosa, desmontados e as fases ligantes foram submetidas a eluição com metanol. Em seguida foram realizadas a secagem completa do solvente, a reação de derivatização e injeção no GC-MS.

A aplicação do dispositivo em amostra real foi realizada através da coleta de água de abastecimento do Departamento de Química da UFPR. Em uma caixa de vidro, foram transferidos 100 L de água, e os dispositivos contendo as fases ligantes a base de biocarvão de casca de acácia, biocarvão ativado comercial e biocarvão de osso de boi foram adicionados a ela.

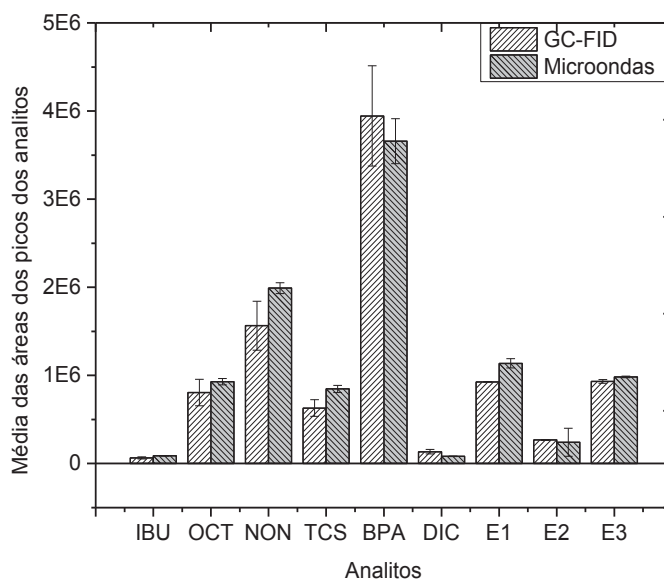
As três fases ligantes investigadas nesse trabalho também foram usadas nos amostradores o-DGT para serem aplicadas em amostras de águas do rio Iguaçu na divisa entre São José do Pinhais e Curitiba (S -25.513502, W -49.201673) e em águas do oceano Atlântico que foram coletadas próximas à costa do estado do Espírito Santo. Em todas as amostragens os dispositivos o-DGT permaneceram por sete dias e, após esse período, foi realizada a eluição das fases ligantes seguida de análise cromatográfica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DERIVATIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES

A derivatização consiste em modificar quimicamente a estrutura dos analitos ao substituir o grupo funcional de caráter polar por outro de menor polaridade, o que lhes garante volatilidade, afinidade pela fase estacionária da coluna cromatográfica e maior estabilidade térmica. Nesse sentido, a FIGURA 11 apresenta o gráfico que compara a eficiência da derivatização realizada no forno do GC-FID e no micro-ondas.

FIGURA 11: COMPARAÇÃO DAS ÁREAS DOS PICOS DOS ANALITOS APÓS AQUECIMENTO DA SOLUÇÃO NO FORNO DO GC-FID E EM UM MICRO-ONDAS DOMÉSTICO



Legenda: IBU: Ibuprofeno; OCT: 4-octilfenol; NON: 4-nonilfenol; TCL: triclosan; BPA: bisfenol A; DIC: diclofenaco; E1: estrona; E2: 17-b-estradiol; E3: estriol. FONTE: O autor (2015).

Analisando os valores médios das áreas dos picos dos analitos é possível verificar a eficiência da reação de derivatização. Assim, foi avaliado o aquecimento do vial contendo os compostos no forno do GC-FID durante 5 min e 30 min, e outra em um forno de micro-ondas doméstico por 5 min (n=3).

O primeiro experimento consistiu em realizar a reação de derivatização no forno do GC-FID, durante 5 min. A fim de comparar a eficiência do micro-ondas doméstico, o aquecimento também foi realizado durante 5 min, na potência de 840 W (n=3).

Como resultado verificou-se que a derivatização conduzida no forno do GC-FID por 5 min não foi eficiente uma vez que os valores das áreas dos picos dos analitos se apresentaram muito aquém do esperado. Dessa maneira, pode-se inferir que não houve tempo suficiente para que a reação de derivatização se processasse. Assim, esse procedimento foi descontinuado. No entanto, a derivatização dos analitos conduzida tanto no forno do GC-FID durante 30 min quanto no micro-ondas doméstico com aquecimento da amostra durante 5 min possibilitou a obtenção de valores de áreas dos analitos bastante similares.

Apesar da similaridade dos resultados optou-se por seguir com o uso do micro-ondas para as demais etapas desse trabalho muito em função da simplicidade

de utilização do equipamento doméstico e da fácil manutenção, e principalmente pelo menor gasto de tempo e energia, conforme preconiza a química analítica verde.

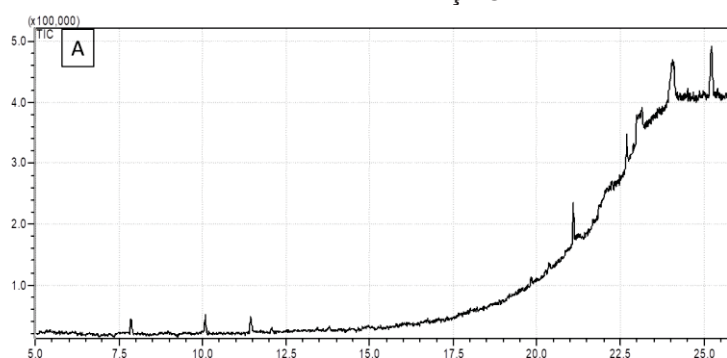
Assim, se tomarmos o 4-nonilfenol como exemplo, a média das áreas dos picos foi de $1,6 \cdot 10^6$ ao ser submetido ao forno do GC-FID, enquanto que para o micro-ondas doméstico o valor foi $2,1 \cdot 10^6$, ou seja, houve um aumento de 31%, o que, de uma forma geral, foi o melhor desempenho para a maioria dos analitos no que diz respeito ao ganho nos valores de área.

Assim, a reação de derivatização para as demais etapas desse trabalho foram conduzidas em forno de micro-ondas doméstico considerando, principalmente, que a eficiência da reação se deu em um tempo significativamente menor de reação, 5 min.

Associada a essa grande vantagem, também é possível ressaltar que, além do menor tempo de preparo da amostra, há um menor consumo de energia, e a execução de uma etapa crucial na determinação de compostos como os contaminantes emergentes é feita em um equipamento amplamente difundido e com baixo custo de aquisição.

Nesse sentido, a FIGURA 12 apresenta um cromatograma obtido no modo de varredura completa a partir da injeção da solução contendo os nove compostos de interesse, sem que fosse realizada a reação de derivatização.

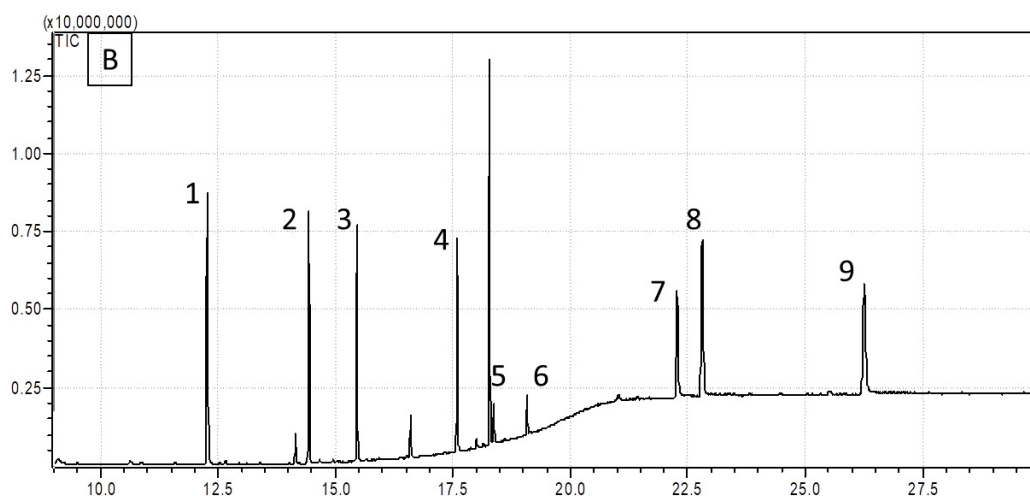
FIGURA 12: CROMATOGRAMA DE UMA SOLUÇÃO CONTENDO OS ANALITOS E SEM DERIVATIZAÇÃO



FONTE: O autor (2015)

Na FIGURA 13 é apresentado outro cromatograma também no modo de varredura completa, cuja mesma solução contendo os nove analitos foi submetida a reação de derivatização em um forno micro-ondas doméstico.

FIGURA 13: CROMATOGRAMA DE SOLUÇÃO SUBMETIDA A REAÇÃO DE DERIVATIZAÇÃO



Legenda: 1: ibuprofeno; 2: octilfenol; 3: nonilfenol; 4: triclosan; 5: bisfenol; 6: diclofenaco; 7: estrona; 8: estradiol; 9: estriol. FONTE: O autor (2015)

A FIGURA 13, por sua vez, apresenta o resultado obtido a partir de uma solução que contém a mistura dos nove compostos de interesse. No entanto, para atingir esse resultado (a separação dos nove compostos investigados) foi necessário proceder a reação de derivatização individual dos compostos, a fim de verificar a eficiência do procedimento e poder identificar cada um por meio dos respectivos tempos de retenção, dos íons de quantificação e confirmação.

A partir dos cromatogramas fica evidente a necessidade de realizar derivatização, uma vez que estes compostos possuem originalmente elevada polaridade e baixa volatilidade.

Assim, caso a derivatização não seja realizada os picos dos compostos são de baixa intensidade, sugerindo que eles sequer interagem com a fase estacionária da coluna cromatográfica, conforme se observa na FIGURA 12. Na FIGURA 13, por sua vez, é possível verificar uma satisfatória separação e intensidade dos picos dos analitos.

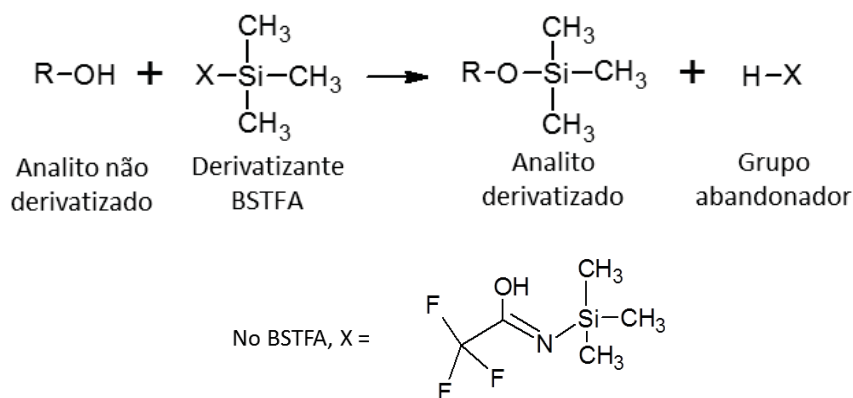
Dessa forma, apesar de a derivatização ser mais uma etapa no protocolo analítico é necessária quando se utiliza a cromatografia a gás para a determinação de compostos de interesse como os avaliados neste trabalho. Isso se deve ao fato destes compostos apresentarem em sua estrutura ao menos um grupo funcional de caráter polar, como o $-OH$, por exemplo.

Sendo assim, a determinação direta por GC se torna muito difícil, uma vez que os analitos nessas condições apresentam baixa volatilidade. Além disso, a

detectabilidade dos mesmos é muito baixa tendo em vista que podem ser adsorvidos no injetor ou não apresentarem interação suficiente com a coluna cromatográfica e, assim, não exibir áreas, alturas e formas de picos de forma reprodutiva (RODRIGUEZ et al., 2003; PIETROGRANDE; BASAGLIA, 2007; ES'HAGHI, 2009; DE LIMA GOMES et al., 2011; NOCHE et al., 2011; KOTOWSKA; KAPELEWSKA; STURGULEWSKA, 2014).

A FIGURA 14 exibe a reação de sililação, onde o agente derivatizante, BSTFA-TMCS (99:1), atua frente a uma espécie a fim de modificá-la quimicamente ao remover o grupo funcional de caráter polar (KNAPP, 1979). Além do grupo –OH, moléculas que apresentem prótons que estão sujeitos a um ataque nucleofílico, por exemplo –COOH, –NH₂, =NH e –SH, podem formar compostos derivados a partir da inclusão de um grupo trimetilsilil do BSTFA. Ainda assim, o processo ocorre mais favoravelmente em moléculas que apresentam os grupos funcionais álcoois e fenóis e em menor proporção em ácidos carboxílicos, aminas e amidas.

FIGURA 14: REAÇÃO DO AGENTE DERIVATIZANTE FRENTE A UMA MOLÉCULA DE CARÁTER POLAR



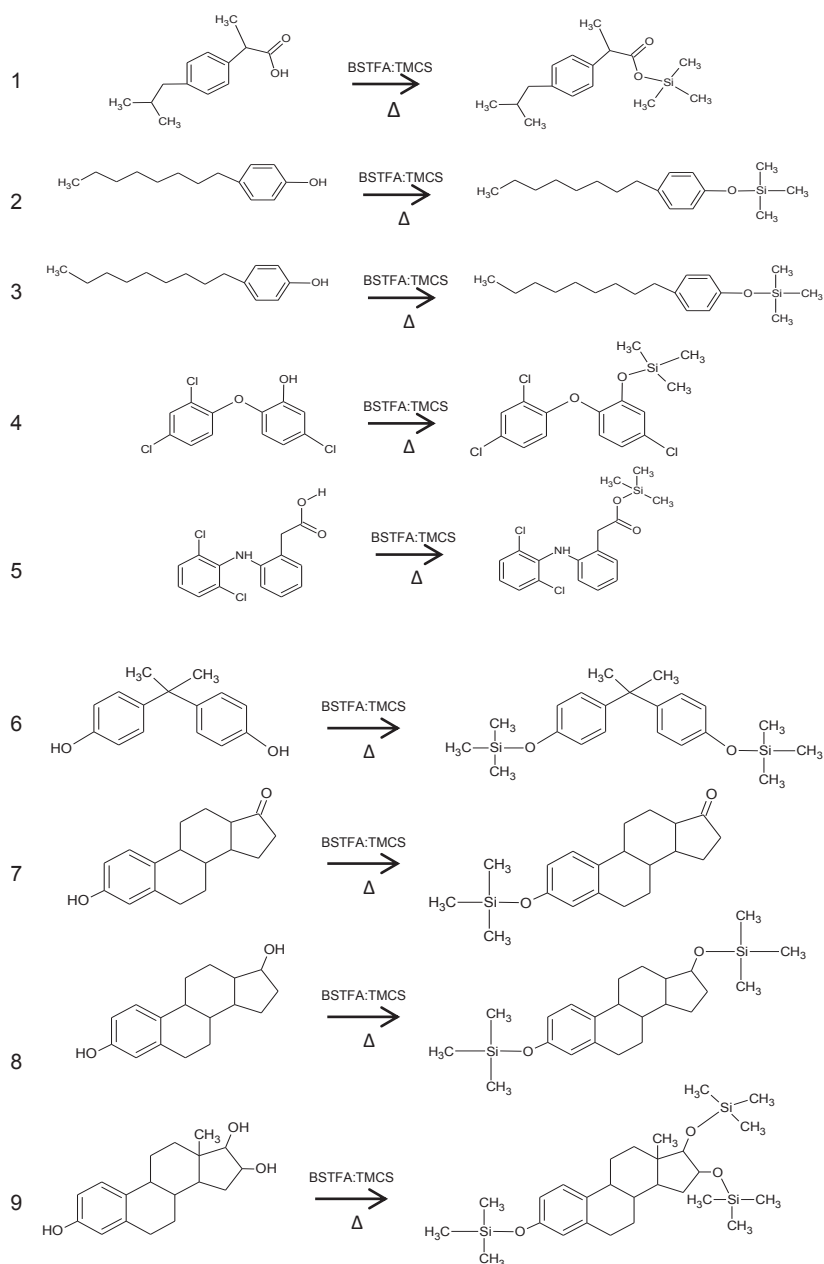
FONTE: O autor (2015)

A FIGURA 15 apresenta as reações de derivatização para cada um dos compostos de interesse desse trabalho. Para que os compostos fossem identificados pela biblioteca do espectrômetro de massas, foi necessário injetar individualmente os padrões contendo os analitos derivatizados, a fim de se obter o tempo de retenção de cada um, bem como os íons de quantificação e de confirmação.

Após esboçar as fórmulas estruturais de cada analito derivatizado, procedeu-se com o registro manual de cada um deles lançando mão da fórmula estrutural, dos íons de quantificação e de confirmação bem como o tempo de retenção.

Uma vez estabelecida a biblioteca do espectrômetro de massas, a comparação da amostra com a biblioteca apresenta, na maioria das vezes, uma semelhança com as amostras reais superior a 90%.

FIGURA 15: CONTAMINANTES EMERGENTES APÓS A REAÇÃO DE DERIVATIZAÇÃO



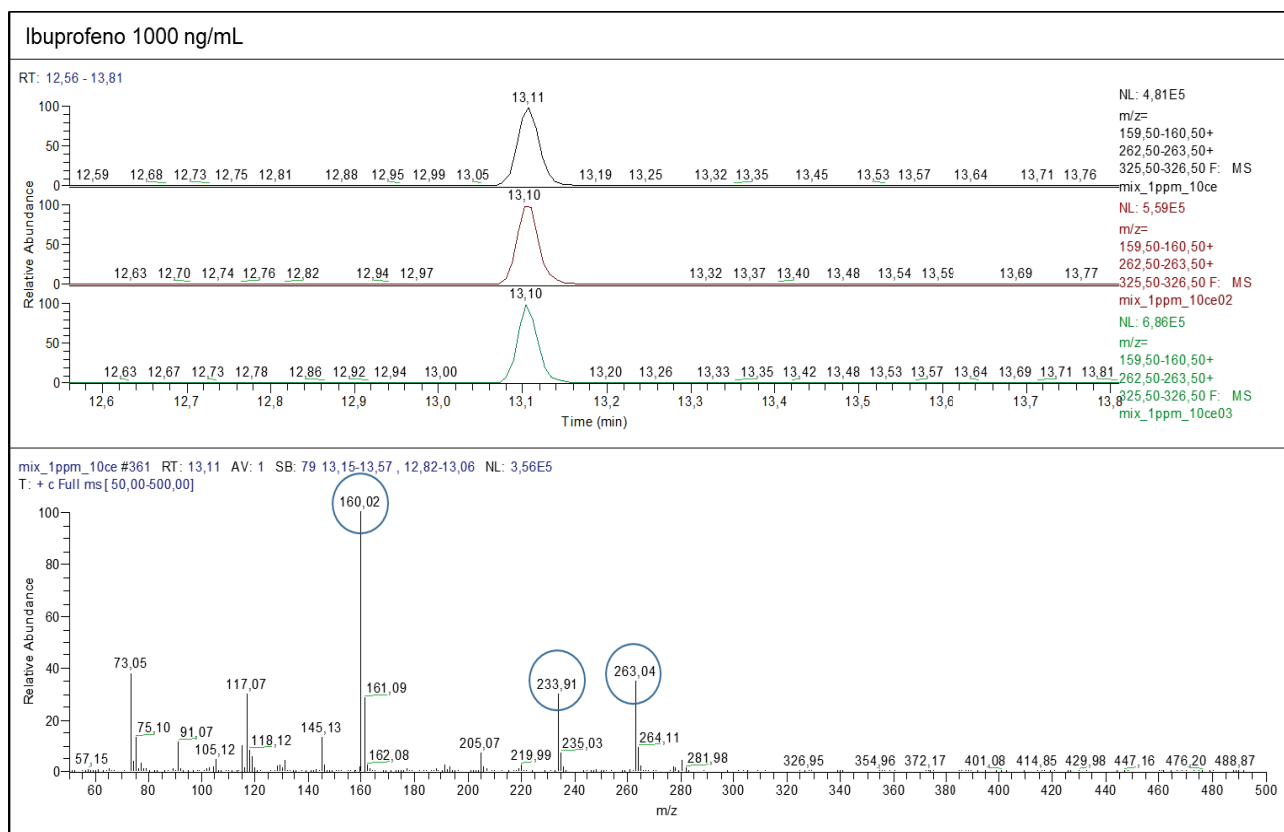
Legenda: (1) ibuprofeno; (2) 4-octilfenol; (3) 4-nonilfenol; (4) triclosan; (5) diclofenaco; (6) bisfenol A; (7) estrona; (8) 17-b-estradiol; (9) estriol. FONTE: O autor (2016)

A FIGURA 16, por sua vez, apresenta três cromatogramas de soluções distintas de ibuprofeno na concentração de 1,0 µg/L e que foram obtidos a partir da injeção no GC-MS após a reação de derivatização.

Assim, além do ibuprofeno, o procedimento foi realizado para os demais compostos e, dessa forma, foram obtidos os tempos de retenção e os íons de confirmação e quantificação de todos os analitos investigados nesse trabalho, conforme apresenta a TABELA 7.

No entanto, quando há necessidade de realizar a manutenção ou a substituição da coluna cromatográfica, podem ocorrer alterações nos valores dos tempos de retenção. Contudo, isso não representa um problema, pois os softwares dos equipamentos permitem que esses ajustes sejam realizados.

FIGURA 16: CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS OBTIDOS A PARTIR DA INJEÇÃO DO COMPOSTO IBUPROFENO NA CONCENTRAÇÃO DE 1,0 µg/L



FONTE: O autor (2015)

TABELA 7: TEMPO DE RETENÇÃO E ESPECTRO DE MASSAS OBTIDOS A PARTIR DA REAÇÃO DE DERIVATIZAÇÃO

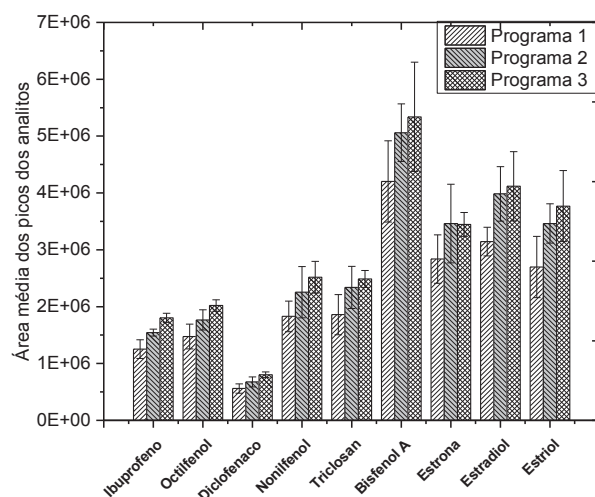
| Composto | Tempo de retenção (min) | Íons de quantificação e confirmação | Composto | Tempo de retenção (min) | Íons de quantificação e confirmação |
|--------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Ibuprofeno | 12,94 | 160, 233, 263 | Bisfenol D | 18,91 | 368 |
| Ibuprofeno D | 12,98 | 163, 237, 266 | Diclofenaco | 19,73 | 214, 242, 276 |
| Octilfenol | 15,20 | 179, 278 | Estrona | 22,58 | 342, 257, 218 |
| Nonilfenol | 16,24 | 179, 292 | Estradiol | 22,83 | 416, 285, 326 |
| Triclosan | 18,27 | 200, 346, 359 | Estradiol D | 22,88 | 285, 329, 419 |
| Bisfenol | 19,01 | 357 | Estriol | 24,97 | 296, 311, 414 |

Legenda: "D" refere-se ao composto deuterado - FONTE: O autor (2015)

4.2 OTIMIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA E DE OUTROS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO GC-MS

Como resultado da avaliação dos programas de aquecimento propostos na seção 3.2, a FIGURA 17 exibe um gráfico contendo os valores médios das áreas obtidas após a integração dos referidos picos cromatográficos das substâncias avaliadas neste trabalho.

FIGURA 17: COMPARAÇÃO DOS VALORES MÉDIOS DE ÁREAS DOS PICOS DOS ANALITOS OBTIDOS A PARTIR DOS PROGRAMAS DE AQUECIMENTO DA COLUNA DO GC



É possível verificar, na FIGURA 17, que dentre os programas de aquecimento propostos, o que apresentou respostas ligeiramente maiores, 22% em média, que os outros dois programas foi o programa 3.

No programa 1, o tempo de corrida cromatográfica não foi suficiente para que os compostos com maior massa molar fossem resolvidos (17-b-estradiol e estriol), apesar da taxa de aquecimento do forno do GC ser 20% em relação ao programa 3. Por esse motivo o programa 1 não foi mantido para as etapas seguintes do trabalho.

Com relação ao programa de aquecimento número 2, buscou-se aumentar a taxa de aquecimento de 10° C/min para 15° C/min. Dessa forma, houve a diminuição do tempo de corrida cromatográfica para 26 min. No entanto, não houve ganho expressivo nos valores médios das áreas dos picos dos analitos referente ao programa de aquecimento número 3.

Segundo Sequinel e colaboradores, para que haja ganho na qualidade da separação e da velocidade da análise, o aumento da temperatura da coluna deve ser mais expressivo, combinado principalmente com uma coluna de menor comprimento e maior vazão do gás de arraste (SEQUINEL et al., 2010).

No entanto, como o GC-MS é um equipamento institucional e de uso coletivo que atende às várias demandas, a substituição da coluna não é um procedimento simples, pois requer o desligamento total do equipamento e após o religamento é necessário aguardar a estabilização e calibração.

Ou seja, demanda muito tempo e prejudica o trabalho de outros usuários. Considerando todos esses aspectos, o programa 3 foi mantido para as demais etapas do trabalho.

Com relação aos experimentos do planejamento fatorial, apresentados na seção 3.3, antes de se tratar da análise dos resultados obtidos, é necessário justificar a relevância da otimização dos parâmetros cromatográficos durante o desenvolvimento de um protocolo analítico. Por meio da otimização é possível obter ganhos na detectabilidade de compostos e, com isso, auxiliar na determinação de compostos em baixas concentrações.

Nessa perspectiva, a escolha de uma coluna cromatográfica é o parâmetro fundamental, pois deve contemplar uma fase estacionária que propicie resolução adequada entre os picos a fim de discriminar os diversos analitos em um menor tempo de análise possível (PEÑALVER et al., 2003; DASZYKOWSKI; WALCZAK, 2006; MCNAIR; MILLER, 2009),

Além da escolha de uma coluna apropriada, os equipamentos de GC-MS, possuem outros parâmetros que precisam ser otimizados, por exemplo, a

temperatura do injetor e da linha de transferência, pulso de pressão, tempo de fechamento da válvula de *splitless*, entre outros.

Nesse sentido, o planejamento fatorial é uma ferramenta capaz de auxiliar na escolha das melhores condições de compromisso de cada parâmetro investigado de forma multivariada e, assim, lançar mão de quantidades menores de experimentos, consumo de reagentes e descarte de rejeitos (SIOUFFI; PHAN-TAN-LUU, 2000; LEITE; PERALTA-ZAMORA; GRASSI, 2008; FERREIRA et al., 2013).

Especificamente nesse trabalho, é possível justificar a otimização da temperatura do injetor devido à sua relevância nas análises cromatográficas, uma vez que é nesse dispositivo onde ocorre a volatilização completa do solvente e dos analitos antes da transferência deles para a coluna cromatográfica.

Dentre os injetores mais empregados em um GC, o injetor *split/splitless* é um dos mais comuns. Além disso, a escolha do modo *splitless* é recomendada para o caso de amostras de baixo volume (entre 1,0 μL e 3,0 μL), cujos compostos presentes estejam em nível traço de concentração, na ordem de pg/L a $\mu\text{g/L}$ (KITSON; LARSEN; MCEWEN, 1996).

Outro parâmetro que foi investigado no planejamento fatorial 2³ desse trabalho, diz respeito ao aumento da pressão durante a injeção da amostra. O incremento no valor da pressão ocorre por um tempo pré-definido durante a injeção e depois retorna ao valor inicial.

Assim, a justificativa para avaliação desse parâmetro relaciona-se com a expectativa de melhora do sinal analítico, pois, com o aumento da velocidade de transição dos compostos do injetor para a coluna ocorre uma redução do alargamento de banda e estreitamento dos picos podendo tal comportamento ser observado especialmente para os compostos mais voláteis.

Conforme é descrito na seção 3.4, foram investigadas a temperatura do injetor (200 a 300° C), a intensidade do pulso de pressão (10 e 150 kPa) e a duração que esse pulso extra de pressão foi aplicado (1 e 5 min).

Dessa forma, a execução dos 18 experimentos, preestabelecidos no planejamento fatorial da seção 3.4 deste manuscrito, ocorreu de forma aleatória. Assim, foram preparadas 18 soluções com os nove analitos que foram submetidos à reação de derivatização e, posteriormente, injetados no GC-MS.

A partir da integração dos picos de cada analito contido nos 18 cromatogramas, foi realizado o cálculo dos efeitos de cada parâmetro investigado (T

do injetor duração do pulso de pressão e intensidade do pulso de pressão), bem como as possíveis interações pelo cálculo da média geométrica das áreas dos picos do analitos. A média geométrica é uma operação matemática definida como a n -ésima raiz do produto dos n valores amostrais, conforme a equação 3.

$$G = \sqrt[n]{(x_1)(x_2) \dots (x_n)} \quad (3)$$

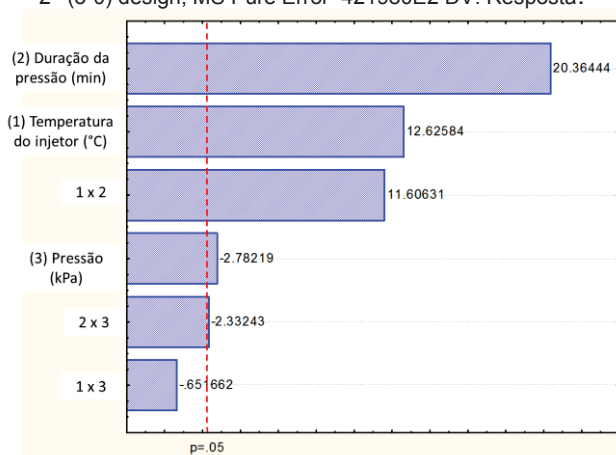
Nesse sentido, por definição, é preferível a utilização da média geométrica no cálculo dos efeitos de um planejamento fatorial, pois, o resultado obtido, por definição, é sempre menor quando comparada à média aritmética.

Assim, os valores discrepantes das áreas dos picos cromatográficos, referentes a cada composto, são normalizados mais eficientemente com a média geométrica do que com a média aritmética, e a avaliação do resultado ocorre de forma mais igualitária.

O resultado pode ser observado na FIGURA 18 que exibe um gráfico de pareto gerado pelo software Statistica. Em um nível de confiança de 95%, os efeitos do “tempo da aplicação da pressão” (2), temperatura do injetor (1) e intensidade da pressão são significativos, ou seja, a otimização desses parâmetros pode alterar a detectabilidade dos compostos positivamente.

FIGURA 18: GRÁFICO DE PARETO COM OS EFEITOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL REFERENTE À OTIMIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA. VALORES ABSOLUTOS DAS VARIÁVEIS PADRONIZADAS. VALOR DE $T(8GL)=2,31$. NÍVEL DE CONFIANÇA DE 95%

Effect Estimates; Var.:Resposta; R-sqr=.9877; Adj.:.97949 (Design: 2**(3-0) design (Spreadsheet1) in tratamento_plan_fat3) 2**(3-0) design; MS Pure Error=421980E2 DV: Resposta.



FONTE: O autor (2015)

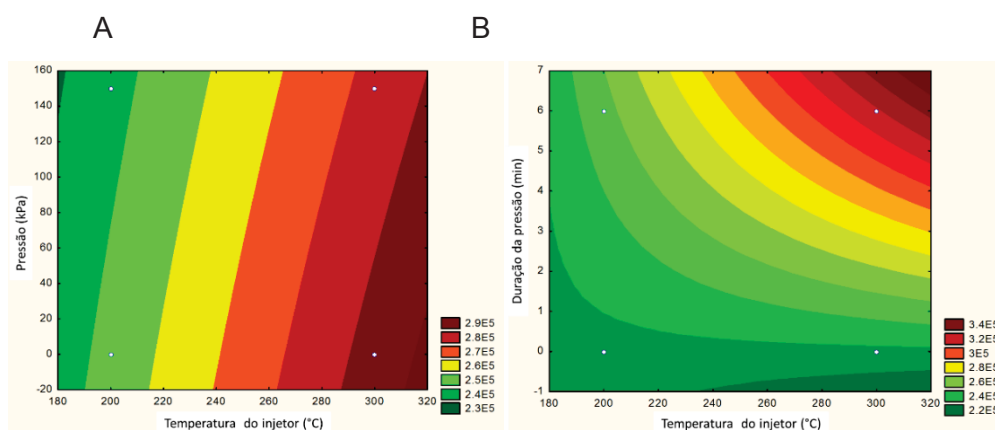
Analisando o gráfico de Pareto, pode-se inferir que a aplicação do pulso de pressão durante um período maior (2), associada a uma maior temperatura do injetor (1), possibilitam um incremento nas áreas dos picos dos analitos, uma vez que ambos os efeitos apresentam intensidade muito superior ao valor do T crítico, que corresponde a 2,31. Outro fato que corrobora ao que foi mencionado está relacionado a combinação dos efeitos 1x2 apresentar significância expressiva em comparação ao valor de T crítico.

Não obstante de a intensidade da pressão não apresentar uma significância expressiva, pode-se considerar que os valores intermediários de intensidade de pressão são suficientes para garantir um ganho na detectabilidade dos analitos, conforme se observa no gráfico de Pareto e na superfície de resposta da FIGURA 19A.

Assim, as cores vermelhas mais intensas indicam os valores dos parâmetros que podem proporcionar maiores ganhos nas respostas, como se observa na abscissa onde está representada a temperatura do injetor ($>280^{\circ}\text{C}$). No eixo das ordenadas está representada a intensidade da pressão aplicada.

É possível perceber que as pressões mais baixas ($< 80\text{ kPa}$) coincidem com as tonalidades mais intensas em vermelho. Desse modo, optou-se por utilizar a temperatura de 300°C e 80 kPa nas demais etapas do trabalho. Na FIGURA 19B é possível observar a superfície de resposta referente ao efeito da temperatura do injetor com o tempo de aplicação do pulso de pressão.

FIGURA 19: (A) SUPERFÍCIE DE RESPOSTA REFERENTE A COMBINAÇÃO DE FATORES “PRESSÃO” E “TEMPERATURA DO INJETOR” INVESTIGADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 23. (B) SUPERFÍCIE DE RESPOSTA REFERENTE A COMBINAÇÃO DE FATORES “DURAÇÃO DA PRESSÃO” E “TEMPERATURA DO INJETOR”



FONTE: O autor (2015)

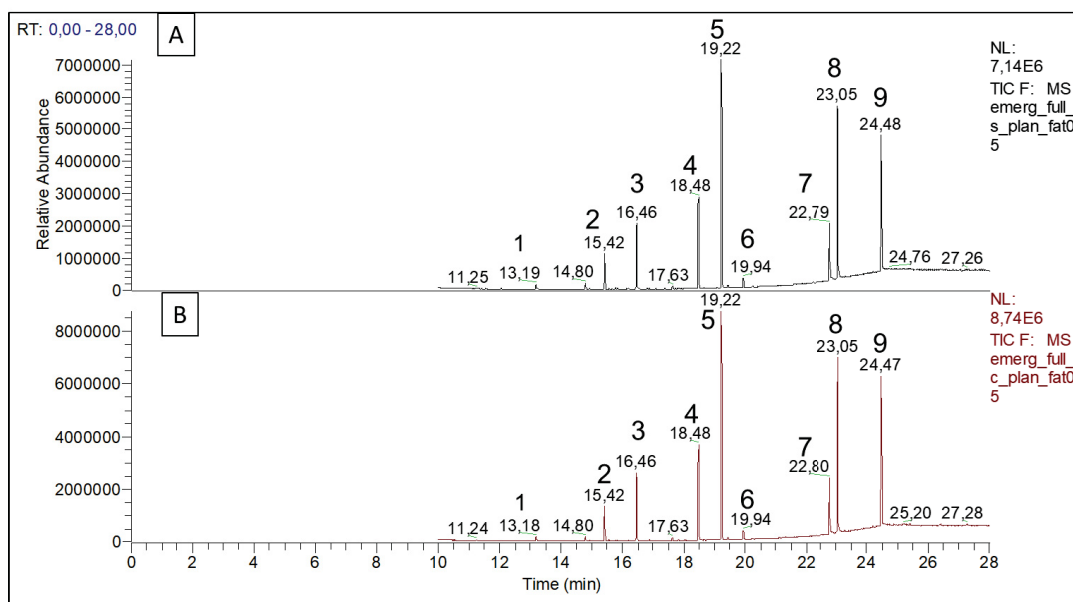
Verifica-se, assim, que as cores vermelhas são mais intensas e correspondem tanto aos maiores tempos de aplicação do pulso de pressão (> 5 min) quanto as maiores temperaturas. Para as condições de trabalho optou-se por usar 7 min.

Por fim, a FIGURA 20 exibe o cromatograma A, cuja aquisição dos dados foi realizada no modo full scan, sem as alterações nos parâmetros do GC-MS que são investigados no planejamento fatorial 2³: temperatura do injetor, tempo do pulso de pressão e pulso de pressão.

É possível perceber na FIGURA 20B um incremento na intensidade dos picos dos analitos (eixo y) que foi obtido a partir da aplicação do planejamento fatorial sobre os parâmetros instrumentais do GC-MS.

Isso denota a eficiência do planejamento no ganho de detectabilidade dos compostos. Dessa forma, ao se tentar determinar compostos em concentração nível traço, a otimização de parâmetros instrumentais é necessária e possibilita muitas vezes distinguir o que antes seria um ruído do que pode ser um pico cromatográfico.

FIGURA 20: CROMATOGRAMAS REFERENTES A INJEÇÃO DE SOLUÇÃO PADRÃO 1 mg/L ANTES (A) E APÓS (B) AS ALTERAÇÕES NOS PARÂMETROS DO GC-MS



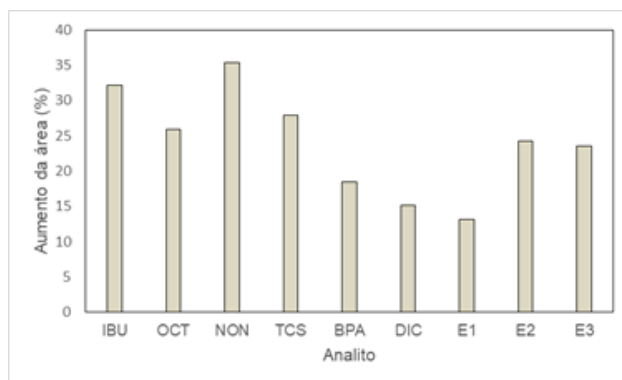
Legenda: 1: ibuprofeno; 2: octilfenol; 3: nonilfenol; 4: triclosan; 5: bisfenol; 6: diclofenaco; 7: estrona; 8: estradiol; 9: estriol. FONTE: O autor (2015)

A Figura 21 exibe os percentuais de ganho em área de pico dos analitos. Em termos percentuais, os valores dos ganhos variaram de 15% para o diclofenaco a

35% 4-nonilfenol. Juntamente à otimização dos parâmetros cromatográficos, é possível otimizar o detector, mais especificamente o espectrômetro de massas, a fim de se obter ganhos na detectabilidade dos compostos de interesse. Uma forma é a otimização da aquisição dos dados no modo SIM ou monitoramento de íons selecionados.

O ganho na detectabilidade ocorre pela significativa redução do ruído presente na linha de base dos cromatogramas, quando comparadas a aquisição no modo full scan, podendo levar a um aumento do pico em uma ou duas ordens de grandeza (MCNAIR; MILLER, 2009).

Figura 21: PERCENTUAL DE AUMENTO DE ÁREA DOS PICOS DOS ANALITOS APÓS A OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DO GC-MS



FONTE: O autor (2015)

Nesse trabalho, o desenvolvimento dos modos de aquisição SIM ocorreu por meio da identificação dos tempos de retenção e dos íons de quantificação e de confirmação de cada analito, conforme a TABELA 88. A partir do lançamento dos valores do tempo de retenção e dos íons de quantificação e confirmação no software do GC-MS, foi possível criar e comparar dois modos de aquisição dos dados.

No Teste SIM 1, a quantidade de íons agrupados por intervalo foi maior que no Teste SIM 2. Assim, os resultados desses dois modos de aquisição, que foram obtidos a partir da injeção da solução contendo a mistura dos nove compostos de interesse, são apresentados nos cromatogramas da FIGURA 22.

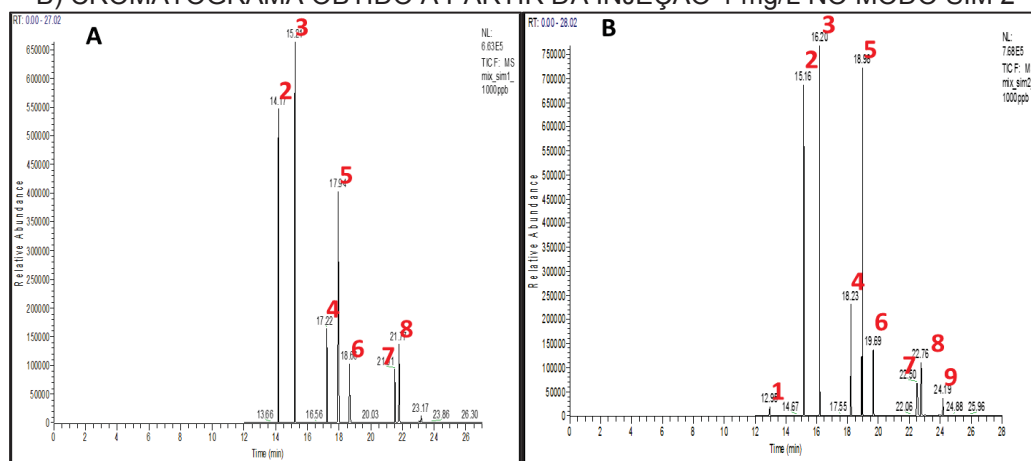
TABELA 8: OTIMIZAÇÃO DO MODO SIM A PARTIR DOS DADOS NO MODO FULL SCAN

| Teste SIM 1 | | | | Teste SIM 2 | | | |
|-------------|----------|-------------------|---------------|-------------|----------|-------------------|---------------|
| Intervalo | Composto | Tempo de retenção | Íon m/z | Intervalo | Composto | Tempo de retenção | Íon m/z |
| 1 | IBU | 12,94 | 160, 233, 263 | 1 | IBU | 12,94 | 160, 233, 263 |
| | IBU D | 12,98 | 163, 237, 266 | 2 | IBU D | 12,98 | 163, 237, 266 |
| 2 | OCT | 15,20 | 179, 278 | 2 | OCT | 15,20 | 179, 278 |
| | NON | 16,24 | 179, 292 | 3 | NON | 16,24 | 179, 292 |
| 3 | TCL | 18,27 | 200, 346, 359 | 4 | TCL | 18,27 | 200, 346, 359 |
| | BPA | 19,01 | 357 | 5 | BPA | 19,01 | 357 |
| | BPA D | 18,91 | 368 | 5 | BPA D | 18,91 | 368 |
| | DIC | 19,73 | 214, 242, 276 | 6 | DIC | 19,73 | 214, 242, 276 |
| 4 | E1 | 22,58 | 342, 257, 218 | 7 | E1 | 22,58 | 342, 257, 218 |
| | E2 | 22,83 | 416, 285, 326 | 7 | E2 | 22,83 | 416, 285, 326 |
| | E2 D | 22,88 | 285, 329, 419 | 7 | E2 D | 22,88 | 285, 329, 419 |
| 5 | E3 | 24,97 | 296, 311, 414 | 8 | E3 | 24,97 | 296, 311, 414 |

Legenda: IBU: Ibuprofeno; IBU D: Ibuprofeno deuterado; OCT: 4-octilfenol; NON: 4-nonilfenol; TCL: triclosan; BPA: bisfenol A; BPA D: bisfenol A deuterado; DIC: diclofenaco; E1: estrona; E2: 17-b-estradiol; E3: estriol

Comparando os cromatogramas da FIGURA 22A e B observou-se um adiantamento de 1 min na resolução dos analitos, além de dois destes terem sido suprimidos: ibuprofeno e estriol. Também foi possível perceber que houve uma diminuição da intensidade dos picos em comparação com B.

FIGURA 22: A) CROMATOGRAMA OBTIDO A PARTIR DA INJEÇÃO 1 mg/L NO MODO SIM 1.
B) CROMATOGRAMA OBTIDO A PARTIR DA INJEÇÃO 1 mg/L NO MODO SIM 2



Legenda: 1: ibuprofeno; 2: octilfenol; 3: nonilfenol; 4: triclosan; 5: bisfenol; 6: estrona; 7: estradiol; 8: estriol; 9: diclofenaco. FONTE: O autor (2015)

Isso pode estar relacionado ao menor número de intervalos de monitoramento com maior quantidade de íons a ser monitorados, uma vez que pode superar a capacidade de processamento do detector do espectrômetro de massas e, assim,

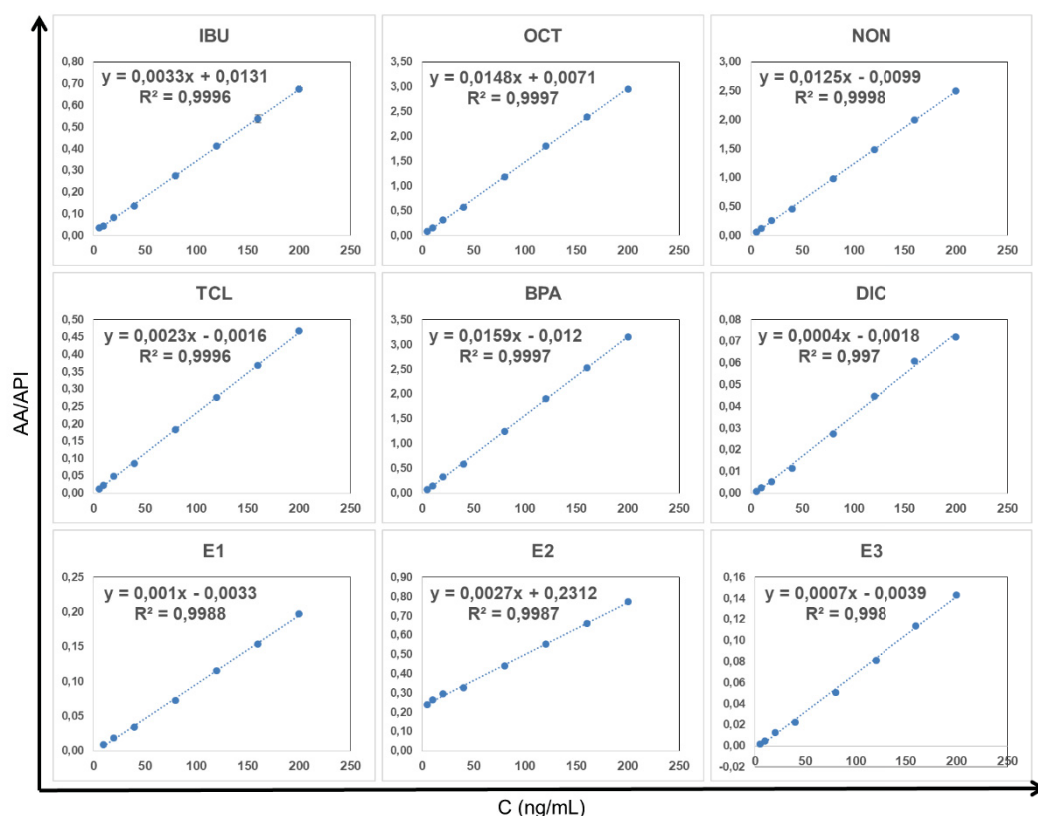
ocasionar uma perda da detectabilidade dos compostos (HOFFMANN; STROOBANT, 2007).

No entanto, em B, além de todos os compostos terem eluído, observou-se que a intensidade dos sinais foi significativamente maior que em A. Tal fato pode ser atribuído ao maior número de janelas de varreduras dos fragmentos dos íons, e da menor quantidade de íons em cada uma das respectivas janelas, conforme é apresentado na TABELA 88. Dessa forma, o modo SIM 2 foi escolhido para o desenvolvimento das demais etapas deste trabalho.

4.3 CURVAS ANALÍTICAS

A FIGURA 23 apresenta as curvas analíticas em termos das concentrações (abscissa) e a razão área do analito pela área do padrão interno. Como padrões internos foram utilizados ibuprofeno deuterado, bisfenol A deuterado e 17- β -estradiol deuterado. Para o ibuprofeno, octilfenol, nonilfenol, triclosan, bisfenol A, os desvios-padrão relativos variaram entre 1 e 4%.

FIGURA 23: CURVAS ANALÍTICAS ESBOÇADAS EM OITO NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO (n=3)



FONTE: O autor (2018)

Para o diclofenaco, os desvios variaram de 1 a 27%, sendo este maior valor referente ao primeiro ponto da curva analítica, que é de 5 µg/L. Para a estrona o coeficiente de variação foi de 2 a 15%, sendo também o maior desvio referente ao primeiro ponto da curva.

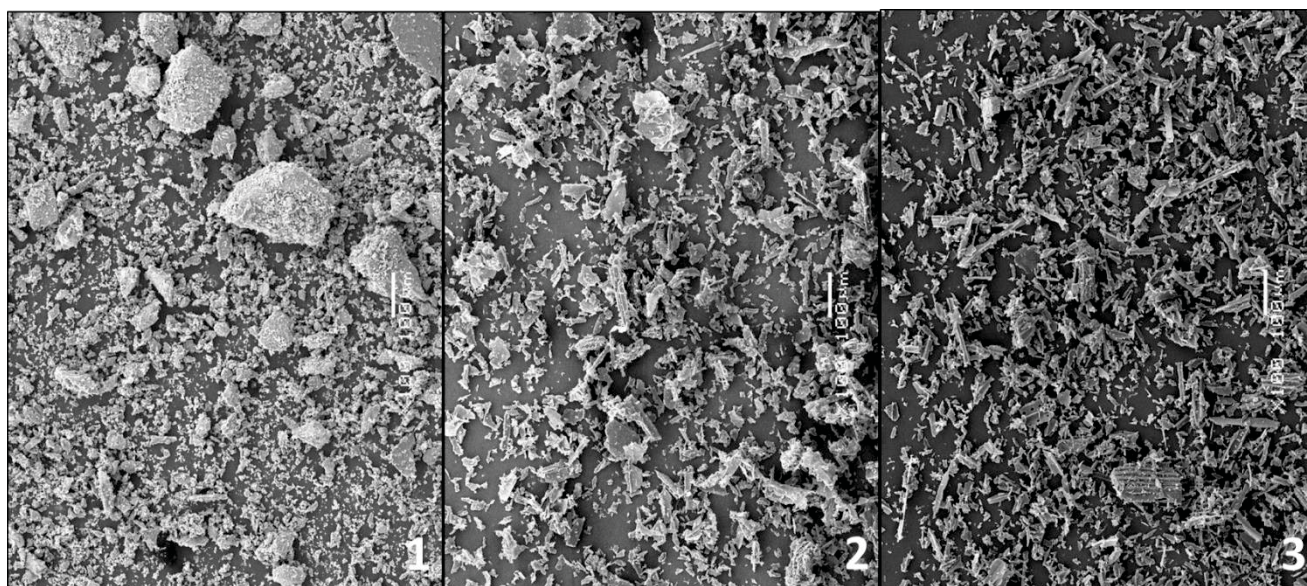
Para o estradiol o coeficiente de variação ficou entre 1 e 6%, e para o estriol, entre 4 e 26% para primeiro ponto da curva analítica. Da mesma forma, os valores dos coeficientes de determinação (R^2) se mostraram satisfatórios e com boa linearidade. Para todos os analitos a linearidade foi maior que 0,99.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES

4.4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na análise de microscopia eletrônica de varredura busca-se verificar a formação de porosidade nas superfícies, que ocorre por meio da eliminação de compostos voláteis que estão presentes na estrutura da biomassa. Nesse sentido, a FIGURA 24 exhibe as micrografias eletrônicas de varredura referentes aos biocarvões (1) de osso de boi, (2) de casca de acácia esgotada e (3) carvão ativado comercial. Trata-se de um panorama das estruturas de cada biocarvão que foram magnificadas em 100 vezes.

FIGURA 24: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA REFERENTES AOS BIOCARVÕES (1) DE OSSO DE BOI, (2) DE CASCA DE ACÁCIA ESGOTADA E (3) CARVÃO ATIVADO COMERCIAL



FONTE: CME UFPR (2018)

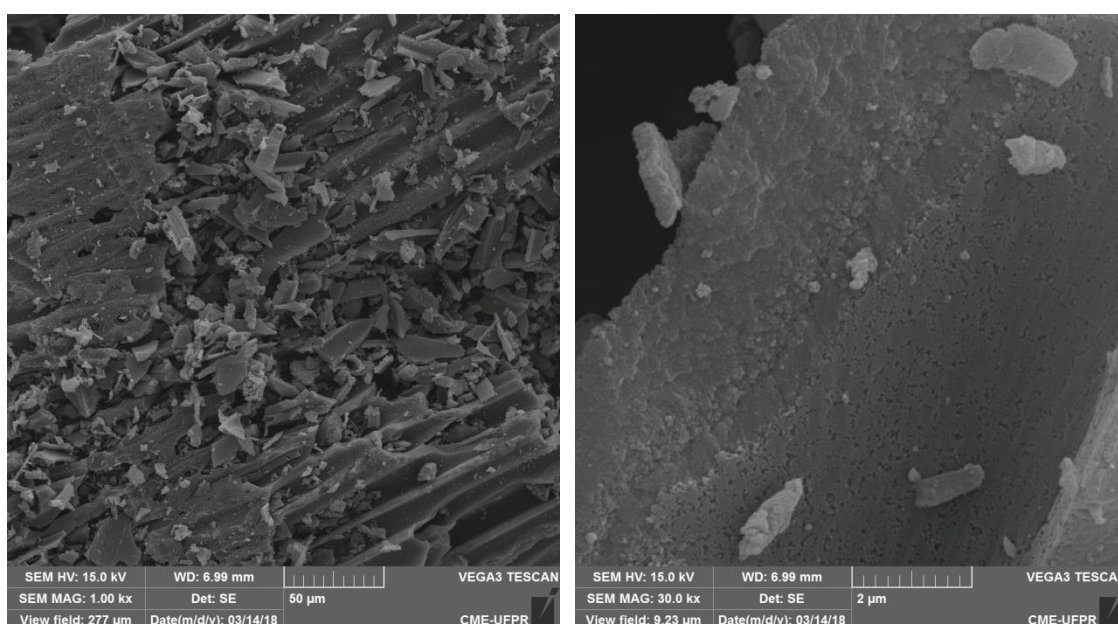
Assim, é possível verificar que há, nas três micrografias, uma expressiva irregularidade nos fragmentos dos biocarvões que foram macerados e peneirados a 100 mesh ou 0,149 mm. Segundo Lehmann e Joseph (2009), observa-se uma maior fragmentação dos biocarvões à medida que a temperatura de pirólise da biomassa aumenta.

Desse modo, na FIGURA 24-1 pode-se perceber menores fragmentos de biocarvão, pois esse material foi sintetizado a 800° C, enquanto o carvão ativado comercial foi obtido a 700° C e o biocarvão de casca de acácia a 400° C, conforme descrito na seção 3.1.

Além disso, originalmente esses materiais foram sintetizados com granulometrias irregulares. A fim de transpor essa situação, foram realizadas a maceração e peneiração de quantidades suficientes a fim de tentar homogeneizar a granulometria dos materiais sorventes.

A FIGURA 25 exibe as imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão ativado comercial. Segundo o laudo fornecido pela empresa que comercializou o carvão ativado, a constituição da matéria-prima não é precisa. Consta apenas que se trata de um carvão obtido da pirólise de biomassa vegetal a 700° C, sem a indicação do tempo necessário para a finalização do processo bem como se foi ou não adicionado qualquer tipo de ativador químico.

FIGURA 25: MICROGRAFIA DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL COM MAGNIFICAÇÃO DE MIL E 30 MIL VEZES



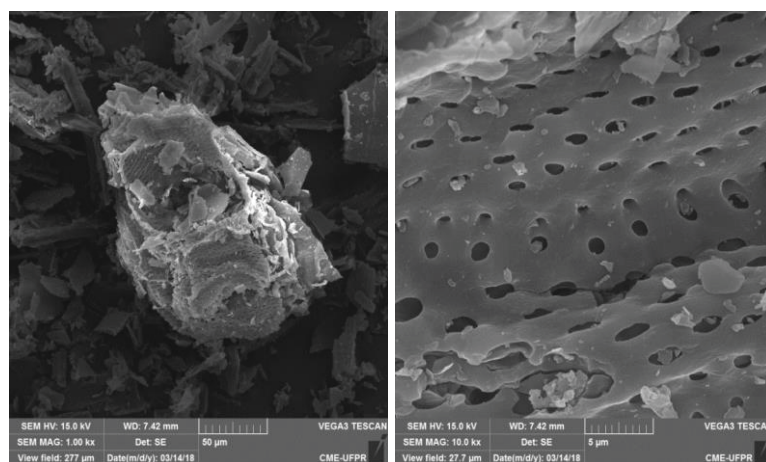
FONTE: CME UFPR (2018)

Em ambas as imagens é possível observar a irregularidade da granulometria do carvão que, segundo o fabricante, é inferior a 50 mesh, além de ser decorrente de mudanças estruturais e degradação da superfície da biomassa que ocorrem, principalmente, sob elevadas temperaturas. Esse fato pode ser confirmado em função da presença de partículas menores que as demais, tanto na imagem magnificada mil vezes quanto na de 30 mil vezes. (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Também é possível observar a formação de formas tubulares em função do descolamento de várias fibras, como consequência da ativação a elevada temperatura. Esse descolamento das fibras pode promover um aumento significativo na capacidade de adsorção do carvão ativado, devido ao aparecimento de fissuras entre as fibras, que podem servir de canais de deslocamento para diversos tipos de fluidos. Dessa forma há um incremento na sorção de diversos compostos (YEUNG et al., 2014).

O biocarvão de casca de acácia, por sua vez, foi produzido a partir da casca esgotada de acácia, que é um subproduto de indústrias têxteis que extraem o pigmento desse material (MATOS et al., 2017). A formação desse biocarvão se deu a partir da pirólise dessa biomassa a 400° C. Na FIGURA 26 pode-se observar a presença de fragmentos irregulares, apesar da maceração e peneiração a 100 mesh ou 149 µm. Também é possível perceber a quantidade de microporos que permitem um incremento na sorção dos compostos de interesse, juntamente, ao fato de ter sido produzido em temperaturas mais brandas e assim apresentar maior quantidade de grupos funcionais superficiais.

FIGURA 26: MICROGRAFIA DO BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA COM MAGNIFICAÇÃO DE MIL E 10 MIL VEZES



FONTE: CME UFPR (2018)

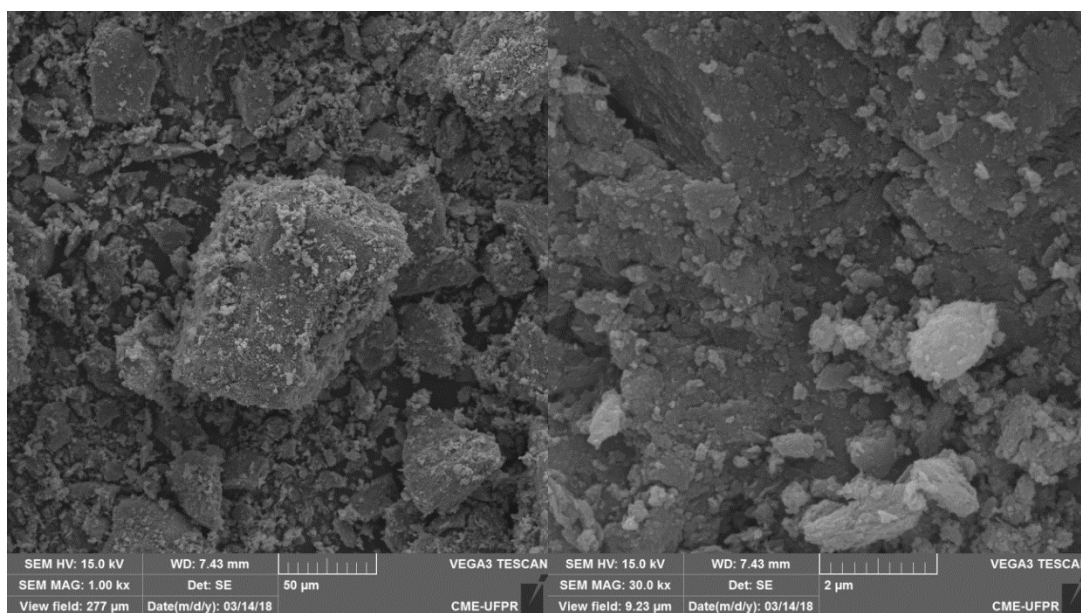
Assim, a criação de poros e fragmentos contribui para uma maior área de superfície e também um aumento da capacidade sortiva do biocarvão.

A FIGURA 27 apresenta as MEV referentes ao biocarvão de osso de boi que foram magnificadas 1000 e 30000 vezes.

Esse material foi produzido a partir de ossos de boi coletados de casas de carnes da região de Maringá (PR). São ossos provenientes de várias partes do animal que foram submetidos a pirólise a 800° C. A finalidade principal desse biocarvão é ser aplicado como material sorvente em filtros de água doméstico por um empresário da região.

É possível perceber que a estrutura desse biocarvão difere morfologicamente dos outros biocarvões vegetais. Apesar de ter sido macerado e peneirado a 100 mesh, verifica-se uma grande irregularidade nos fragmentos desse material, o que confirma a combustão em elevadas temperaturas.

FIGURA 27: MICROGRAFIA DO BIOCARVÃO DE OSSO DE BOI COM MAGNIFICAÇÃO DE MIL E 30 MIL VEZES



FONTE: CME UFPR (2018)

Diferentemente dos biocarvões vegetais, o biocarvão de osso de boi não apresenta porosidade, o que indica a grafitização do material e a consequente redução da capacidade sortiva frente aos compostos de interesse investigados nesse trabalho. No mesmo equipamento em que foram feitas as imagens da MEV, também foi feita a espectroscopia de raio X por dispersão de energia ou EDS. Esse

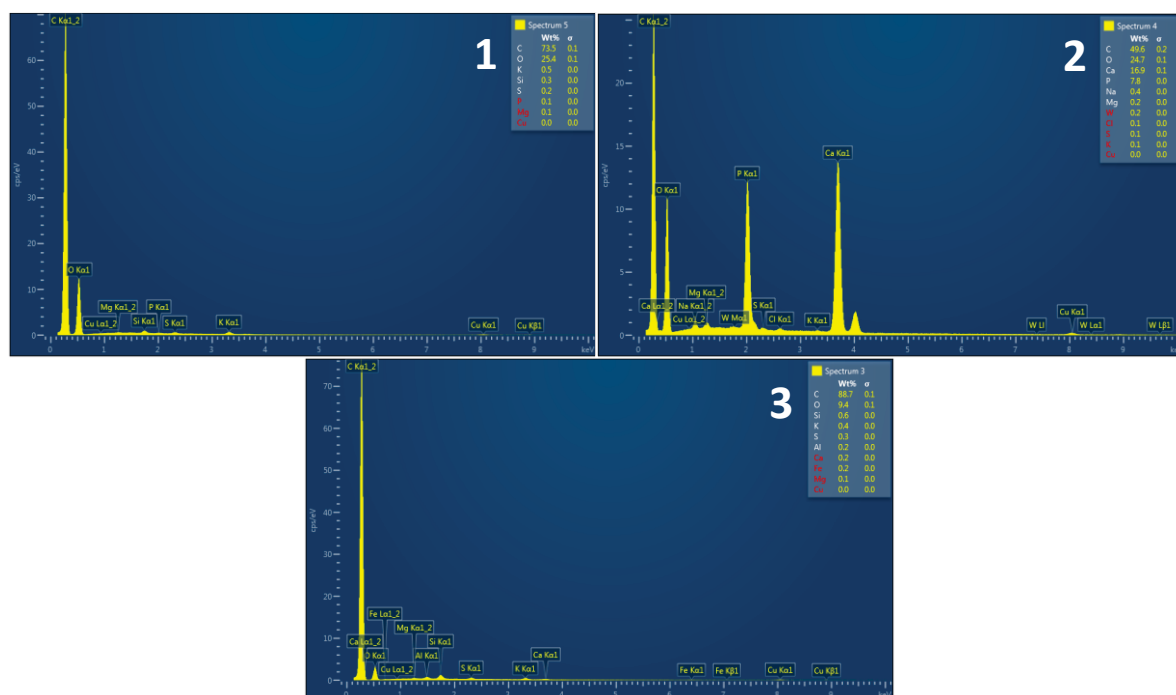
equipamento fornece dados qualitativos e semi quantitativos acerca da composição química do material analisado.

Na FIGURA 28, é possível observar o EDS para o (1) biocarvão de casca de acácia, (2) biocarvão de osso de boi e (3) carvão ativado comercial. Nas abscissas tem-se a intensidade de energia dispersa, em keV, e nas ordenadas, a intensidade do sinal em contagens por segundo. Assim numa exploração qualitativa, a análise da amostra indicou que 73,5% da composição dessa massa são constituídas por átomos de carbono, 25,4% são átomos de oxigênio e, em quantidades bem menores, potássio, silício e enxofre.

A FIGURA 28-2 apresenta o EDS para biocarvão de osso de boi. Esse material apresentou maior variedade de elementos químicos em sua constituição: carbono (49,6%), oxigênio (24,7%), cálcio (16,9%), fósforo (7,8%) e sódio e magnésio (<1%).

A FIGURA 28-3 apresenta o EDS para o carvão ativo comercial. Comparando com biocarvão de casca de acácia, a composição desse material apresentou similaridades: 88,7% de carbono, 9,4% de oxigênio, além de silício, potássio e enxofre (<1%).

FIGURA 28: ESPECTROS POR DISPERSÃO DE ENERGIA REFERENTES AO (1) BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA, (2) BIOCARVÃO DE OSSO DE BOI E (3) CARVÃO ATIVADO COMERCIAL



FONTE: CME UFPR (2018)

4.4.2 ANÁLISES TÉRMICAS

As FIGURA 29-1, FIGURA 29-1, 31-1 exibem os termogramas do carvão ativado comercial, biocarvão de casca de acácia e biocarvão de osso de boi, respectivamente.

FIGURA 29: (1) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E (2) CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

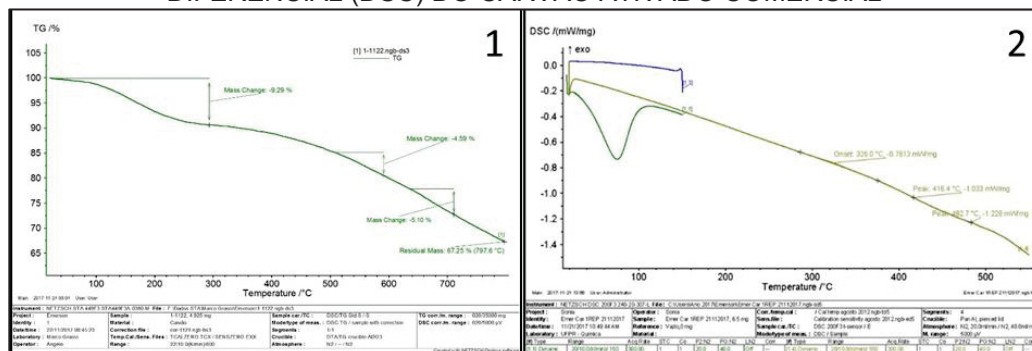


FIGURA 30: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) DO BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA

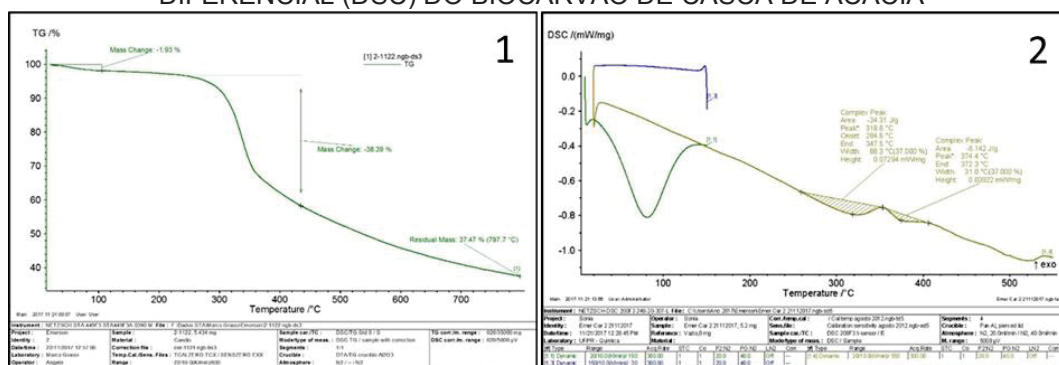
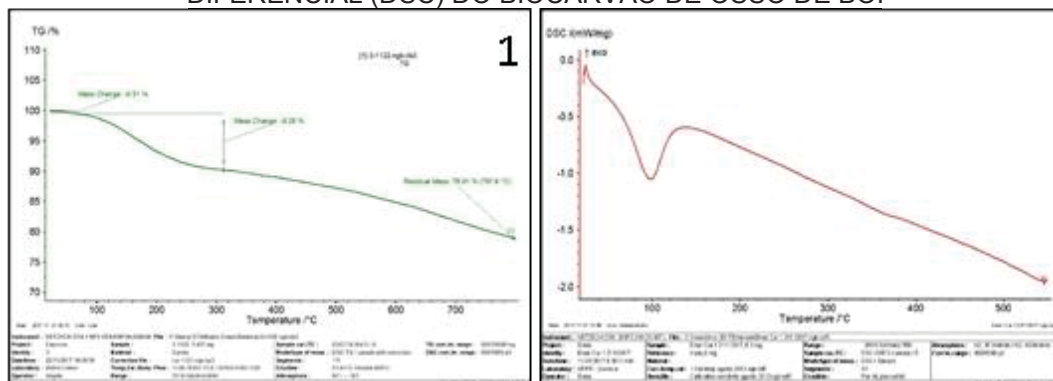


FIGURA 31: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) DO BIOCARVÃO DE OSSO DE BOI



FONTE: Departamento de Química – UFPR (2016)

Uma vez que a análise termogravimétrica se baseia na variação da massa da amostra em função do aumento na temperatura, é possível verificar que nas Figuras 29-1 e 31-1 há diminuições do sinal de decomposição da matéria em função do aumento da temperatura menos pronunciado que na Figura 30-1.

Isso pode indicar que tanto o carvão ativado quanto o biocarvão de osso de boi foram obtidos a partir de uma temperatura de pirólise maior que a da acácia esgotada. Assim, pode-se inferir que durante a análise há uma menor quantidade de matéria orgânica a se decompor.

Na FIGURA 30-1 percebe-se uma pequena queda no sinal em torno dos 100° C, o que indica relação com a umidade presente na amostra, apesar de ter permanecido a 100° C na estufa por 24 h e posteriormente em dessecador.

No entanto, em aproximadamente 250° C, há uma inflexão endotérmica característica de decomposição de matéria orgânica ou, mais especificamente, hemicelulose, celulose ou lignina.

Dentre esses constituintes da matéria orgânica, inicialmente a hemicelulose se degrada totalmente em torno de 300° C. A celulose, por sua vez, se degrada em temperaturas maiores que 300° C e se decompõe completamente antes de alcançar 400° C. A degradação da lignina inicia-se a partir de 150° C e prossegue lentamente até atingir 900° C (PARIS; ZOLLFRANK; ZICKLER, 2005). A carbonização da biomassa ocorre acima de 600° C, quando a maior parte dos átomos de carbono amorfo é removida, podendo formar estruturas grafitizadas em temperaturas bem mais elevadas.

Há, portanto, indicativo de que para a produção do biocarvão de casca de acácia a temperatura de pirólise foi menor, em comparação aos outros carvões, e aparentemente não foi completa devido ainda haver matéria orgânica remanescente.

As FIGURAS 29-2, 30-2 e 31-2 exibem os termogramas obtidos a partir da calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Nessa técnica são monitoradas as variações da entalpia da amostra, em relação a um material de referência inerte, enquanto são submetidas a uma programação controlada de temperatura.

Nestas imagens é possível perceber a ocorrência de um evento endotérmico, a aproximadamente 100° C, que está relacionado a perda de umidade da amostra.

Na FIGURA 30-2 esse evento é mais pronunciado e o único aparente.

Para a FIGURA 30-2 o evento endotérmico é mais pronunciado que em 29-2, e coincide com o evento do TGA a 100° C mostrado na FIGURA 30-1. Ainda na FIGURA 30-2, além da perda de umidade, há também dois eventos, em aproximadamente 280° C, que são endotérmicos e coincidem com os resultados obtidos na da FIGURA 29-1, uma vez que nessa temperatura inicia-se a pirólise da biomassa remanescente da casca de acácia (GRÜNHEID; AMY; JEKEL, 2005; KATSIGIANNIS et al., 2015).

4.4.2 AVALIAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS PELA TITULAÇÃO DE BOEHM

A titulação de Boehm, apresentada na seção 3.8.3, foi realizada com o objetivo de caracterizar e quantificar os grupos funcionais presentes nos carvões utilizados no desenvolvimento deste trabalho (BOEHM, 1994, 2002). Por meio desse procedimento, a neutralização seletiva dos grupos funcionais ácidos, que estão presentes nos carvões, ocorreu pela utilização de bases com forças distintas.

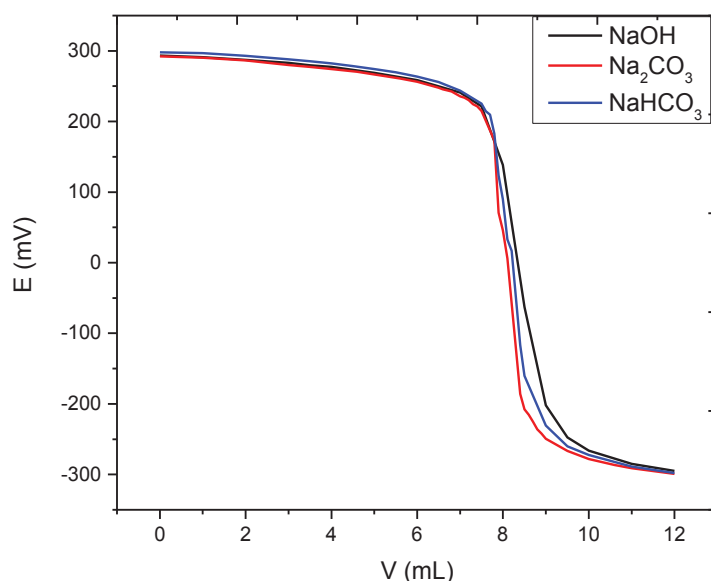
Assim, segundo Boehm, o hidróxido de sódio, por ser a base mais forte em comparação ao carbonato de sódio e ao bicarbonato de sódio, apresenta o potencial de neutralizar ácidos carboxílicos, fenólicos e lactônicos.

O carbonato de sódio, por sua vez, devido ao seu caráter básico intermediário neutraliza ácidos carboxílicos e fenólicos. O bicarbonato de sódio, por ser a base mais fraca dentre as demais, tem capacidade de neutralizar apenas os grupos carboxílicos.

A FIGURA 32 apresenta as curvas potenciométricas que foram obtidas a partir da retrotitulação de neutralização dos grupos ácidos da amostra de biocarvão de osso de boi com NaOH, Na₂CO₃ e NaHCO₃.

É possível observar que, para cada base utilizada, foram obtidos valores diferentes de potencial em relação ao volume de NaOH utilizado para a obtenção do ponto final da titulação. Assim, estes valores são concordantes com a quantidade de sítios ácidos presentes em cada solução e que foram neutralizados com a adição de cada base. Nesse sentido, a TABELA 9 apresenta os valores referentes aos grupos ácidos presentes no carvão ativado comercial e no biocarvão de osso de boi e de biocarvão de casca de acácia. A concentração de grupos carboxílicos foi determinada a partir da retrotitulação com bicarbonato de sódio.

FIGURA 32: CURVAS POTENCIOMÉTRICAS DA AMOSTRA DE BIOCARVÃO DE OSSO DE BOI A PARTIR DA TITULAÇÃO PELO MÉTODO DE BOEHM



FONTE: O autor (2018)

TABELA 9: VALORES REFERENTES AS CONCENTRAÇÕES DE GRUPOS ÁCIDOS NO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL E BIOCARVÃO DE OSSO DE BOI

| Biocarvão | Grupos ácidos (mmol/g) | | |
|-------------------|------------------------|-------------------|------------------|
| | Ácidos Carboxílicos | Ácidos Lactônicos | Ácidos Fenólicos |
| Ativado Comercial | 0,74 ± 0,05 | 0,54 ± 0,06 | 0,46 ± 0,03 |
| OssO de Boi | 0,70 ± 0,08 | 0,46 ± 0,02 | 0,04 ± 0,01 |
| Casca de Acácia | 1,20 ± 0,09 | 0,12 ± 0,01 | 3,50 ± 0,08 |

FONTE: O autor (2018)

Já a concentração de grupos lactônicos foi calculada a partir da diferença entre a concentração de grupos ácidos determinados com NaHCO₃ e a com Na₂CO₃. Por fim a concentração de grupos fenólicos foi dada pela diferença entre a concentração de grupos determinados na titulação com NaOH e na titulação com Na₂CO₃.

É possível verificar, pela FIGURA 32, que tanto no carvão ativado comercial quanto no biocarvão de osso de boi os ácidos carboxílicos estão presentes em maior concentração, seguidos dos ácidos lactônicos e fenólicos.

Os resultados obtidos para o biocarvão de osso de boi são comparáveis aos de Nobre e colaboradores, onde a determinação dos grupos ácidos possibilitou

determinar a concentração de 0,94 mmol/g de ácidos carboxílicos, 0,63 mmol/g de ácidos lactônicos e 0,03 mmol/g de ácidos fenólicos.

Nesse trabalho os autores produziram um biocarvão a partir da serragem da espécie maçaranduba, a 850° C. O biocarvão de osso de boi, no entanto, foi pirolisado a 800° C. Dessa forma, sob temperaturas mais elevadas, a obtenção de grupos ácidos é relativamente menor quando a biomassa é submetida a temperaturas mais brandas (NOBRE et al., 2015).

Kalinke e colaboradores produziram um biocarvão a partir de farelo de mamona, sob temperaturas que variaram de 200 a 900° C. Para a temperatura de 200° C, as concentrações dos ácidos carboxílicos, lactônicos e fenólicos foram 2,14, 0,60 e 2,20 mmol/g, respectivamente. Esses maiores valores de concentração estão diretamente relacionados a menor temperatura de pirólise.

No entanto, para a temperatura de 900° C, os valores dos grupos ácidos foram de 0,33, 0,28 e 0,56 mmol/g (KALINKE et al., 2017). Dessa forma, os valores das concentrações dos grupos funcionais que foram obtidos, tanto para o carvão ativado comercial e biocarvão de osso de boi, são condizentes, sendo que as variações podem ser atribuídas a natureza da biomassa pirolisada.

4.5 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

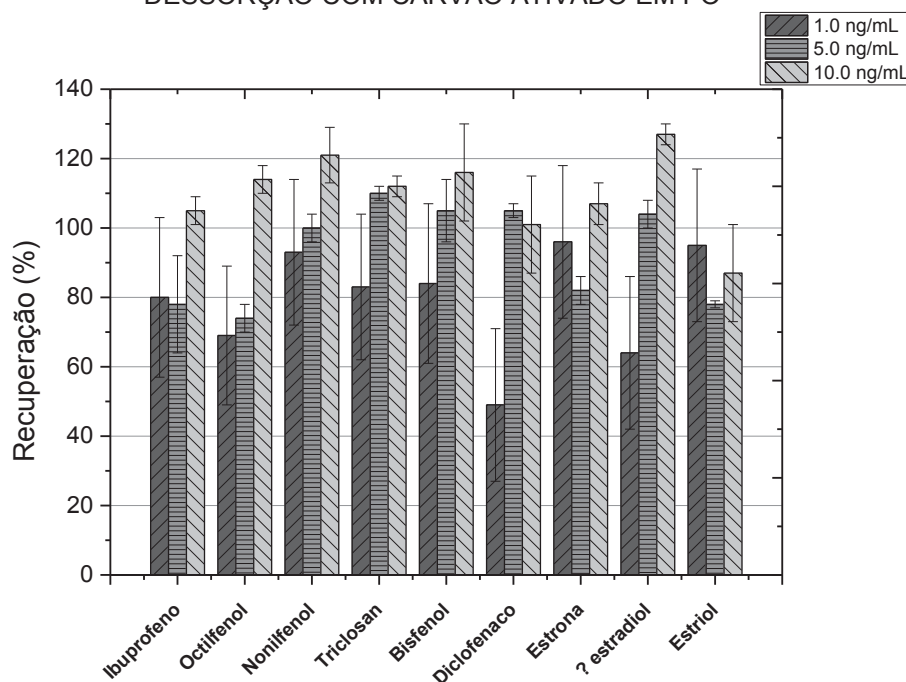
Os experimentos de sorção e dessorção com carvão ativado comercial em pó foram realizados por meio da exposição do carvão em soluções aquosas, nas concentrações de 1,0 µg/L, 5,0 µg/L e 10,0 µg/L. Os experimentos de recuperação, realizados para cada um dos nove compostos investigados, resultaram em valores satisfatórios para a grande maioria, diante dos baixos níveis de concentração. Nos experimentos apenas com água ultrapura não foram detectados nenhum dos compostos de interesse.

Na FIGURA 33 é possível verificar que os experimentos na concentração de 1,0 µg/L apresentaram menores valores de recuperação, variando entre 50 e 95%, com desvio-padrão entre 15 e 23%. Os menores valores de recuperação podem estar relacionados a sua proximidade com os menores pontos das curvas analíticas, que estão sujeitas as maiores incertezas.

No entanto, segundo *Association of Official Analytical Chemists* ou AOAC, os valores dos citados desvios-padrão podem ser considerados aceitáveis, uma vez

que estão relacionados a níveis de concentração baixos, obtidos a partir de uma matriz complexa (HUBER, 2007).

FIGURA 33: VALORES DE RECUPERAÇÃO PARA OS EXPERIMENTOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO EM PÓ



FONTE: O autor (2016)

Contudo, para as concentrações de 5,0 µg/L e 10,0 µg/L observaram-se maiores valores de recuperação e desvios abaixo dos encontrados na concentração de 1,0 µg/L. Ambos os casos podem ser explicados devido ao fato de os valores estarem na faixa intermediária das curvas analíticas, que por sua vez estão menos sujeitas as variações das incertezas associadas.

Destaca-se o fato de que o carvão ativado comercial apresentou desempenho satisfatório, como material sorvente, para a sorção de compostos orgânicos de caráter polar, bem como para aplicação nos dispositivos o-DGT.

Não obstante o desempenho satisfatório como material sorvente, após a injeção dos extratos obtidos observou-se que, mesmo se tratando de um carvão ativado de considerável pureza, e ter sido previamente submetido a mufla a 400° C durante 4 h, houve uma grave contaminação da coluna cromatográfica.

Sendo assim, após os experimentos, foi necessário submeter o GC-MS a um drástico procedimento de limpeza, sendo necessário limpar a fonte de íons do

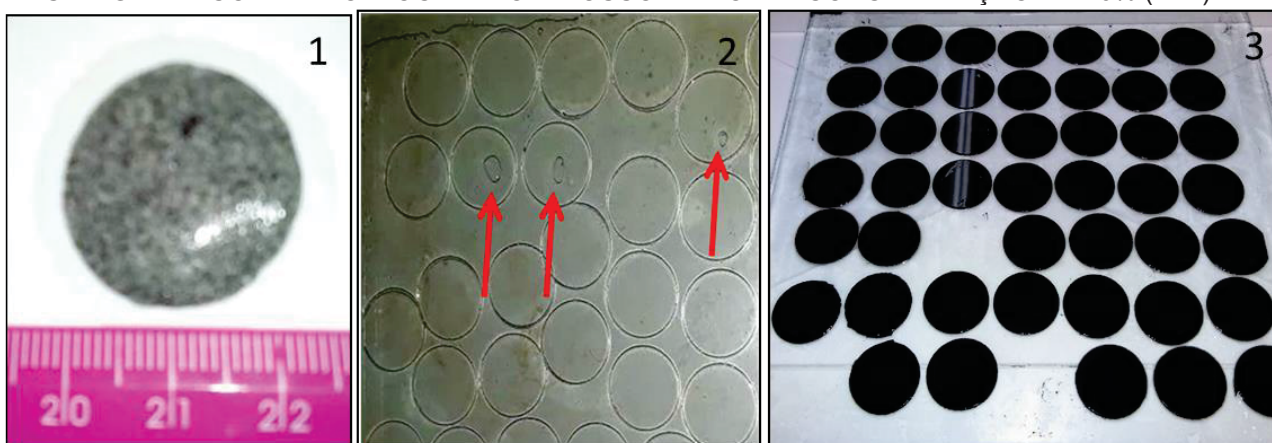
espectrômetro de massas e cortar parte da coluna ligada diretamente ao injetor, a fim de eliminar os interferentes que ali permaneceram.

Após o restabelecimento do sistema, verificou-se que o procedimento de limpeza foi exitoso, pois, nos cromatogramas seguintes não foram observados os sinais dos interferentes. Por essa razão, o mesmo experimento com a casca esgotada de acácia não foi repetido, pois, poderiam trazer prejuízos maiores ao GC-MS e, assim, os experimentos com sorventes foram realizados apenas após sua imobilização no hidrogel de agarose.

4.6 PRODUÇÃO DA FASE DIFUSIVA E IMOBILIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES EM GEL DE AGAROSE

Após a produção tanto da fase difusiva quanto das fases ligantes, segundo o procedimento apresentado na seção 3.6 deste trabalho, os discos foram cortados em forma de círculo com 2,5 cm de diâmetro. No entanto, ao se transferir a solução ainda quente para os moldes, foi necessário garantir a uniformidade do gel, ou seja, não poderia haver bolhas no seu interior, pois, essas podem reter o processo difusional dos analitos (FIGURA 34).

FIGURA 34: (1) FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA NA CONCENTRAÇÃO 3% (m/V); (2) FASE DIFUSIVA EVIDENCIANDO A FORMAÇÃO DE BOLHAS; (3) FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE OSSO DE BOI NA CONCENTRAÇÃO DE 10% (m/V)



FONTE: O autor (2015)

Da mesma forma que a fase difusiva, as fases ligantes também são passíveis de apresentarem bolhas em sua estrutura. Nesses casos, os géis defeituosos são descartados. Além disso, segundo relatos da literatura, os géis podem ser

armazenados por até 6 meses, pois, após esse período os géis podem desenvolver colônias de microrganismos, mesmo estando em solução salina, além de apresentarem redução da capacidade sortiva (GUIBAL et al., 2017; JIMÉNEZ-PIEDRAHITA et al., 2017).

Não obstante, para esse trabalho buscou-se produzir quantidade suficiente de fases ligante e difusiva, de modo a serem utilizadas em até 60 dias.

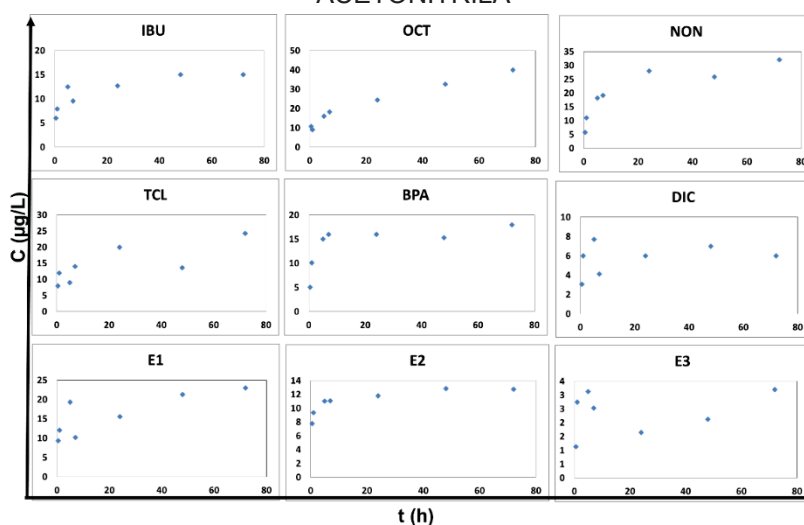
4.7 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA ELUIÇÃO DOS ANALITOS SORVIDOS DAS FASES LIGANTES

4.7.1 ELUIÇÃO DA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA COM ACETONITRILA

Os resultados obtidos a partir do experimento, descrito na seção 3.9, permitem extrair três dados relevantes para as demais etapas deste trabalho: a sorção dos analitos na fase ligante em função do tempo, a escolha do solvente mais adequado e o fator de eluição.

Os resultados, apresentados na FIGURA 35, referem-se à eluição dos analitos que foram sorvidos na fase ligante contendo biocarvão de casca de acácia, imobilizada em agarose em função do tempo. No eixo das abscissas está o tempo de aplicação das fases ligantes, que variou de 0,5 h até 72 h, e no eixo das ordenadas, a concentração dos analitos sorvidos na fase ligante em $\mu\text{g/L}$.

FIGURA 35: AVALIAÇÃO DO ACÚMULO DE MASSA DOS ANALITOS EM FUNÇÃO DO TEMPO NA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA E DESSORÇÃO COM ACETONITRILA



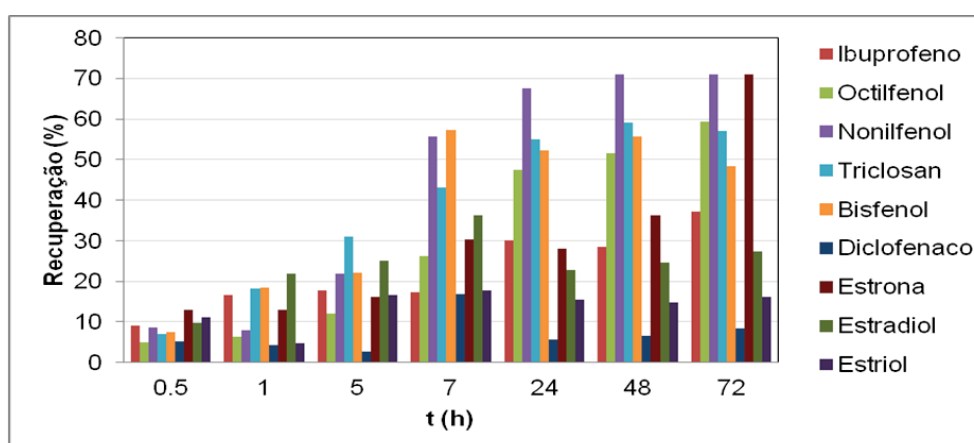
Para a maioria dos analitos, o aumento da concentração ocorreu de forma linear, logo após a aplicação das fases ligantes na solução aquosa contendo os compostos de interesse entre 0,5 h e 72 h. Também pode-se observar que, à medida que o disco permanece em contato com a solução ($t > 20$ h), a sorção ocorre de forma constante, atendendo um dos princípios e vantagens do funcionamento do dispositivo o-DGT, conforme é relatado por Chen e colaboradores (2013 e 2017).

Esse comportamento foi observado em cada uma das fases ligantes (carvão ativado comercial, biocarvão casca de acácia esgotada e biocarvão de osso de boi) que foram submetidas a esse procedimento com os respectivos solventes: metanol, acetonitrila, diclorometano e acetona.

Apesar de os compostos de interesse apresentarem considerável polaridade, considerou-se que a eluição mais eficiente se daria com solventes de tal característica, como é o caso do metanol e acetonitrila. No entanto, nesse trabalho também foi avaliado o desempenho de solventes com menor caráter polar, como a acetona e o hexano.

A FIGURA 36 apresenta o gráfico de recuperação, referente à sorção dos analitos na fase ligante que contém biocarvão de casca de acácia esgotada, imobilizado em gel de agarose, e que foram eluídos com acetonitrila.

FIGURA 36: PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO A PARTIR DA ELUIÇÃO DOS ANALITOS SORVIDOS NA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA, COM ACETONITRILA



FONTE: O autor (2018)

É possível observar que os menores valores de recuperação estão diretamente relacionados ao menor tempo de aplicação do gel na solução aquosa.

Isso se explica pelo fato de que num tempo menor há uma menor quantidade de moléculas dos analitos sendo sorvida na fase ligante.

A eluição com acetonitrila apresentou, para o 4-nonilfenol, uma recuperação pouco acima de 70%, a partir de 48 h de exposição das fases ligantes. Para os demais compostos, o valor de recuperação foi inferior a 60%. Como a acetonitrila é um solvente polar aprótico, sua baixa afinidade com os analitos poderia justificar os baixos valores de recuperação.

Segundo Chen e colaboradores, os valores de recuperação mostraram-se semelhantes, superiores a 60%, apesar de não terem avaliados outros solventes, além da acetonitrila, para eluir 13 compostos, da classe dos parabenos, das fases ligantes contendo a resina comercial HLB (balanço hidrofílico-lipofílico).

Os autores ainda ressaltaram que a recuperação da sorção dos compostos poderia ter sido maior se não houvesse a competição dos analitos pelo sorvente. Considerando esses fatos, mesmo a acetonitrila apresentando um bom desempenho na eluição dos compostos, ela não foi mantida para as demais etapas desse trabalho (CHEN et al., 2017a).

4.7.2 ELUIÇÃO DA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA COM ACETONA

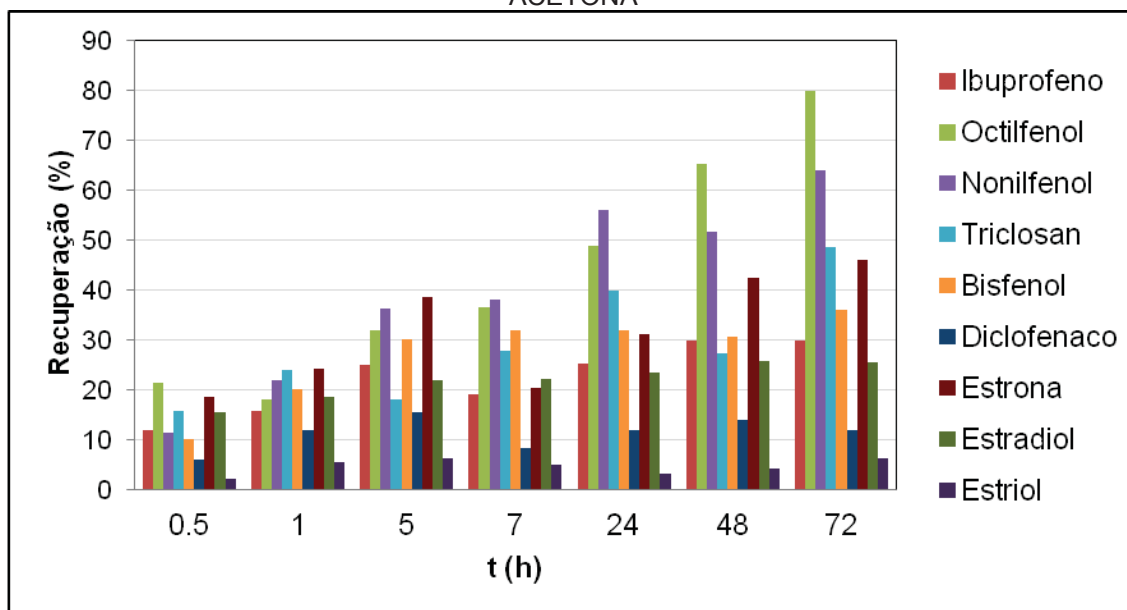
A FIGURA 37 apresenta os valores de recuperação após o tempo de aplicação na solução aquosa contendo os analitos. É possível verificar que mesmo após 72 h de aplicação, os valores de recuperação foram inferiores a 60% para a maioria dos analitos.

Em comparação a acetonitrila, a eficiência de eluição pela acetona foi menor, considerando que em sua estrutura não há um grupo funcional polar capaz de formar ligação de hidrogênio com as moléculas de interesse. Além disso, os trabalhos com o-DGT, visando à eluição dos analitos, não relataram a utilização de solventes diferentes que metanol e acetonitrila. Assim, considerando a baixa eficiência da acetona, este solvente não foi utilizado nas etapas seguintes desse trabalho.

A FIGURA 38 apresenta a sorção dos compostos de interesse na fase ligante, em função do tempo de aplicação, contendo biocarvão de casca de acácia que foi eluída com acetona. Apesar dos baixos valores de recuperação é possível verificar

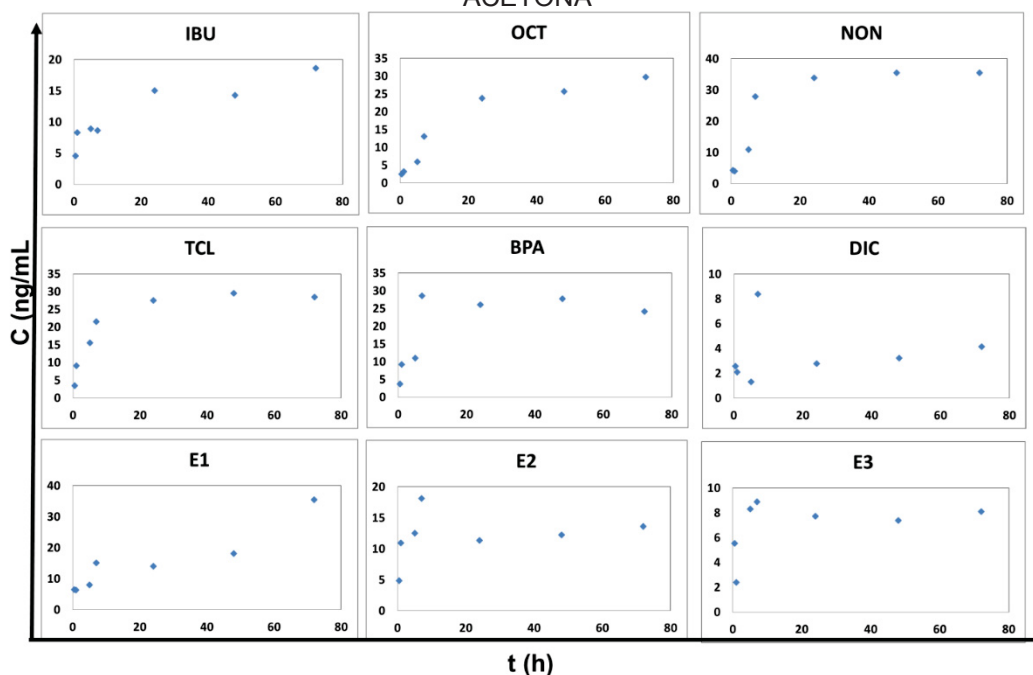
que, ainda assim, a sorção ocorre em menores níveis de concentração logo após a aplicação das fases ligantes (entre 0,5 h e 7 h), e de forma mais constante após o período de 24 h.

FIGURA 37: PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO A PARTIR DA ELUIÇÃO DOS ANALITOS SORVIDOS NA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA, COM ACETONA



FONTE: O autor (2018)

FIGURA 38: AVALIAÇÃO DO ACÚMULO DE MASSA DOS ANALITOS EM FUNÇÃO DO TEMPO NA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA E DESSORÇÃO COM ACETONA

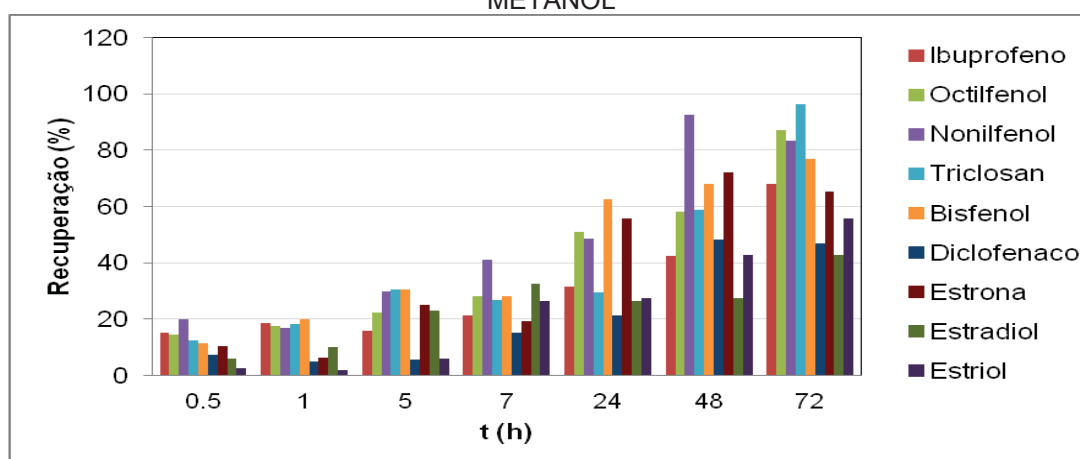


FONTE: O autor (2018)

4.7.3 ELUIÇÃO DA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA COM METANOL

A FIGURA 39 apresenta o gráfico de recuperação dos analitos referente a eluição da fase ligante contendo biocarvão de casca de acácia com metanol. É possível observar que, para a maioria dos compostos, após 72 h de aplicação da fase ligante os valores de recuperação foram superiores a 70%.

FIGURA 39: PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO A PARTIR DA ELUIÇÃO DOS ANALITOS SORVIDOS NA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA, COM METANOL



FONTE: O autor (2018)

Isso pode ser atribuído a maior afinidade do solvente frente aos analitos, uma vez que o metanol é um solvente polar prótico, que é capaz de formar ligação de hidrogênio com outras moléculas que apresentem ao menos um grupo funcional com a mesma característica.

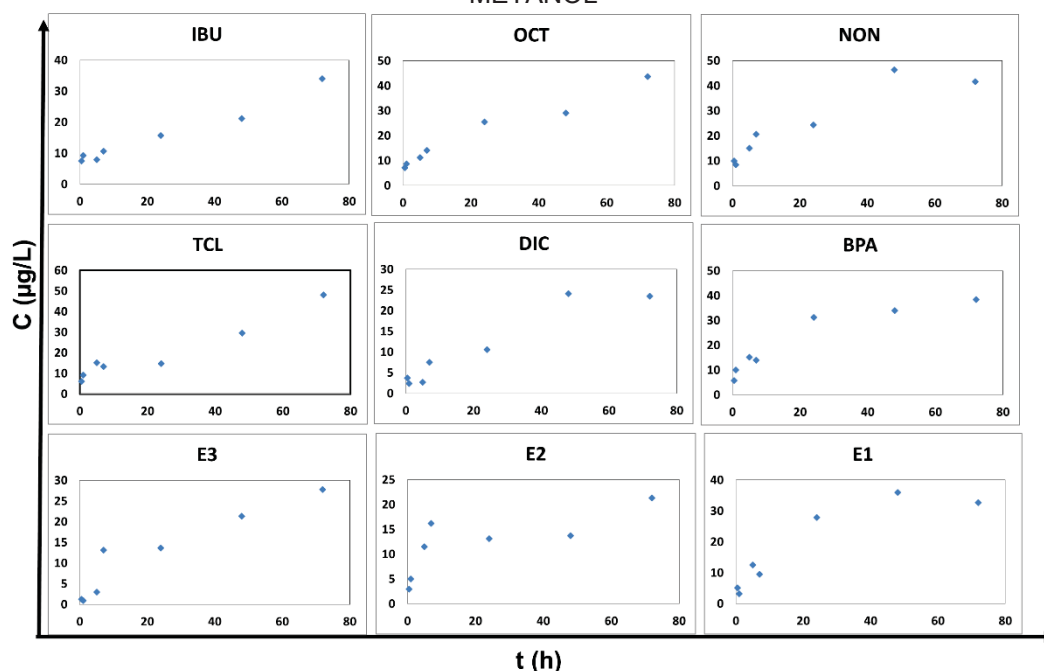
Dessa forma, o metanol possibilita eluir com maior eficiência os contaminantes emergentes elencados nesse trabalho. Um desempenho semelhante foi obtido por Zheng e colaboradores ao avaliar a eluição de bisfenol a partir de fases ligantes contendo carvão ativado. Nesse sentido, as porcentagens de recuperação variaram de 34,5% a 95,7% usando o metanol como eluente. Por esse motivo o metanol continuou sendo utilizado nas etapas seguintes do presente trabalho.

A FIGURA 40 apresenta os gráficos referentes a sorção dos compostos de interesse na fase ligante em função do tempo de aplicação. É possível perceber que

o comportamento observado a partir da eluição com metanol é semelhante aos demais solventes mencionados anteriormente.

Ou seja, observa-se que entre 0,5 h e 7 h o incremento na sorção dos analitos ocorre linearmente, e se estabiliza após 24 h. São, inclusive, comportamentos relatados por Chen e colaboradores, Zheng e colaboradores e Guibal e colaboradores.

FIGURA 40: AVALIAÇÃO DO ACÚMULO DE MASSA DOS ANALITOS EM FUNÇÃO DO TEMPO NA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA E DESSORÇÃO COM METANOL



FONTE: O autor (2018)

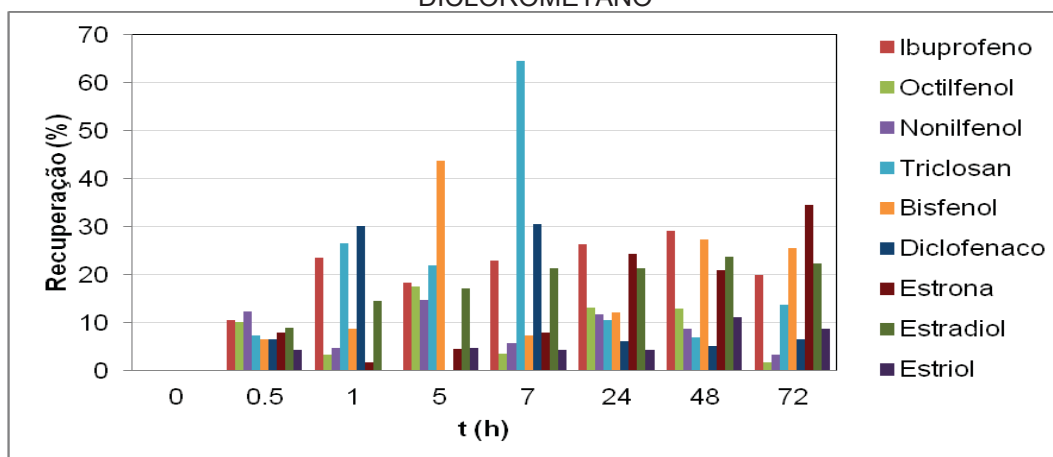
4.7.4 ELUIÇÃO DA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA COM DICLOROMETANO

A FIGURA 41 apresenta o gráfico de recuperação referente a eluição da fase ligante contendo biocarvão de casca de acácia que foi eluída com diclorometano. É possível observar que para a maioria dos compostos os valores de recuperação foram inferiores a 40%.

Isso pode ser atribuído a menor afinidade do solvente frente aos compostos investigados, considerando que, dentre os solventes avaliados, o diclorometano é o que apresenta menor polaridade. Dessa forma, considerando o caráter polar dos

analitos, a capacidade de eluir do solvente é inferior aos demais. Por isso não foi mantido para as demais etapas do trabalho.

FIGURA 41: PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO A PARTIR DA ELUIÇÃO DOS ANALITOS SORVIDOS NA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA COM DICLOROMETANO



FONTE: O autor (2018)

4.7.5 ELUIÇÃO DA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE OSSO DE BOI COM ACETONITRILA, ACETONA, DICLOROMETANO E METANOL

A Figura 42 apresenta os gráficos de recuperação referentes a eluição da fase ligante contendo biocarvão de osso de boi, que foi eluída com (1) acetonitrila, (2) acetona e (3) com diclorometano.

É possível observar que para a maioria dos compostos, eluídos com acetonitrila, os menores valores de recuperação estão diretamente relacionados ao menor tempo de aplicação do gel na solução aquosa. Isso se explica pelo fato de que num tempo menor há uma menor quantidade de moléculas dos analitos sendo sorvida na fase ligante. No entanto, mesmo após 72 h de aplicação, os valores de recuperação não ultrapassaram 60%.

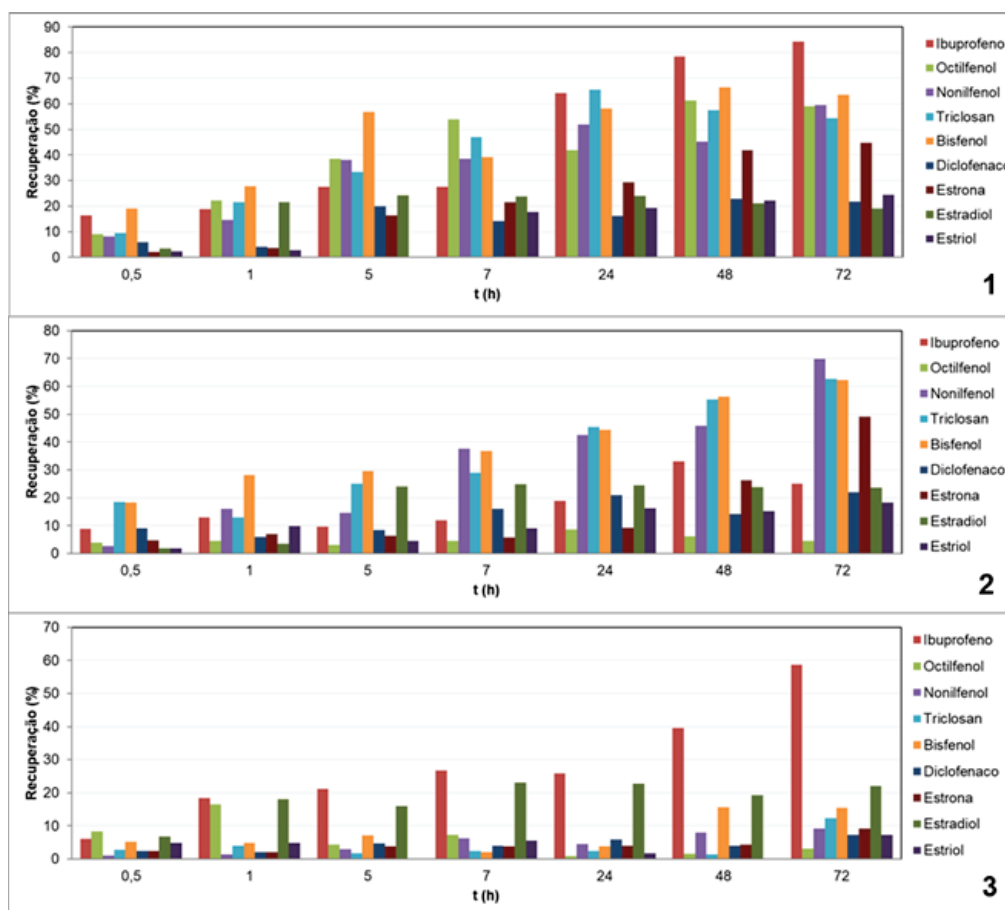
Na Figura 42-2 a são apresentados os percentuais de recuperação a partir da eluição realizada com acetona. Para tempo máximo de aplicação de 72 h os valores de recuperação variaram entre 20% e 60% para a maioria dos analitos.

Da mesma forma que para o biocarvão de casca de acácia, os valores não se mostraram satisfatórios, considerando principalmente a falta de afinidade dos solventes para eluir de forma eficiente os compostos de interesse sorvidos na fase ligante.

E por último, a FIGURA 42-3 apresenta as porcentagens de recuperação a partir da eluição com diclorometano. Da mesma forma como na eluição com biocarvão de casca de acácia, o diclorometano proporcionou recuperações abaixo de 30% para a maioria dos analitos, por ser o solvente com menor afinidade entre os solventes investigados.

Assim acetoneitrila, acetona e diclorometano não foram mantidos para as etapas seguintes do trabalho a fim de eluir os analitos a partir da fase ligante com biocarvão de osso boi.

Figura 42: PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO REFERENTE A ELUIÇÃO DA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE OSSO DE BOI COM (1) ACN, (2) ACE E (3) COM DCM

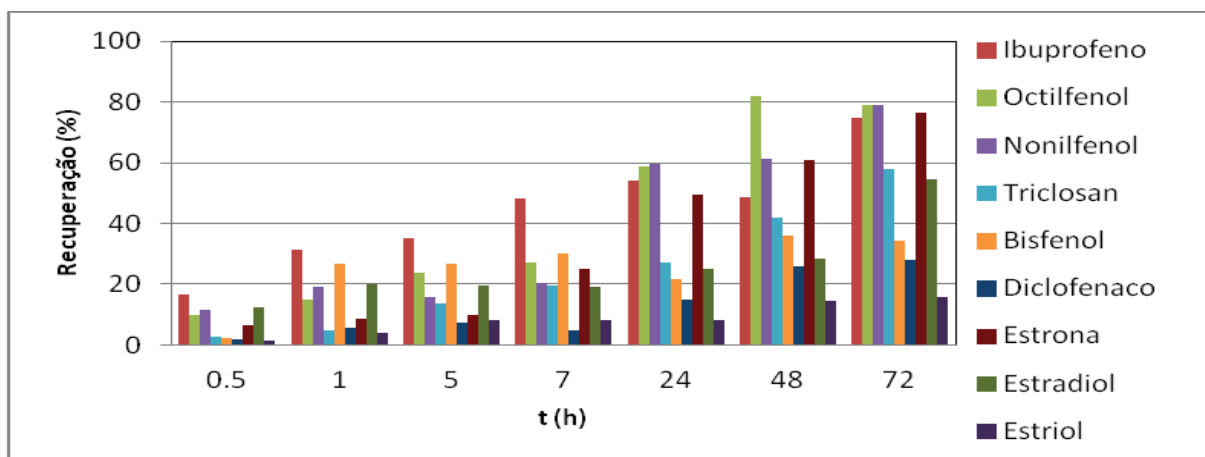


A FIGURA 43 apresenta o gráfico com os valores de recuperação obtidos a partir da eluição da fase ligante contendo biocarvão de osso de boi com metanol.

É possível verificar que os valores de recuperação, para a maioria dos compostos de interesse, variaram de 20 a 80% quando o tempo de aplicação é de 72 h. Apesar desses valores não serem muito maiores que dos demais solventes,

ainda assim o desempenho do metanol mostrou-se melhor para a maioria dos analitos.

FIGURA 43: PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO A PARTIR DA ELUIÇÃO DOS ANALITOS SORVIDOS NA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE OSSO DE BOI COM METANOL



FONTE: O autor (2018)

Dos três biocarvões avaliados nesse trabalho, o de osso de boi foi o que apresentou desempenho não tão satisfatório. Isso pode estar associado a forma como esse material foi obtido, ou seja, sob altas temperaturas.

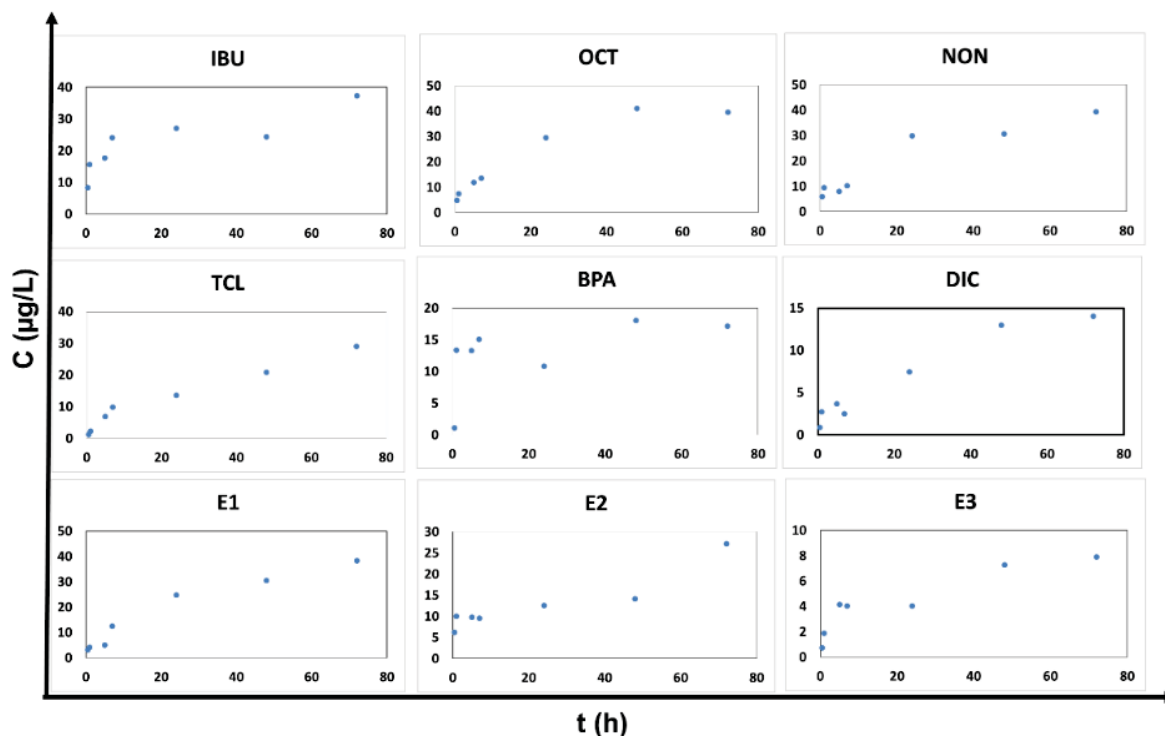
Dessa forma, segundo Boehm, o carvão apresenta menos grupos funcionais que são capazes de sorver de forma mais eficiente diferentes substâncias. Isso fica evidenciado na seção 4.4.3, onde a titulação de Boehm permitiu determinar que a concentração de grupos funcionais é menor quando comparada ao carvão ativado comercial.

Assim, dentre os solventes investigados para eluir o biocarvão de osso de boi foi mantido apenas o metanol para as demais etapas do trabalho.

A FIGURA 44 apresenta a avaliação da sorção dos analitos em função do tempo na fase ligante contendo biocarvão de osso de boi.

O comportamento dos contaminantes emergentes frente a esta fase ligante é bastante similar aos apresentados com a fase ligante contendo biocarvão de casca de acácia, ou seja, observa-se um crescimento linear da concentração dos analitos entre 0,5 h e 7 h ao passo que após 20 h de aplicação da fase ligante a sorção ocorre uniformemente.

FIGURA 44: AVALIAÇÃO DA SORÇÃO DOS ANALITOS EM FUNÇÃO DO TEMPO A PARTIR DA ELUIÇÃO DA FASE LIGANTE CONTENDO BIOCARVÃO DE OSSO DE BOI COM METANOL



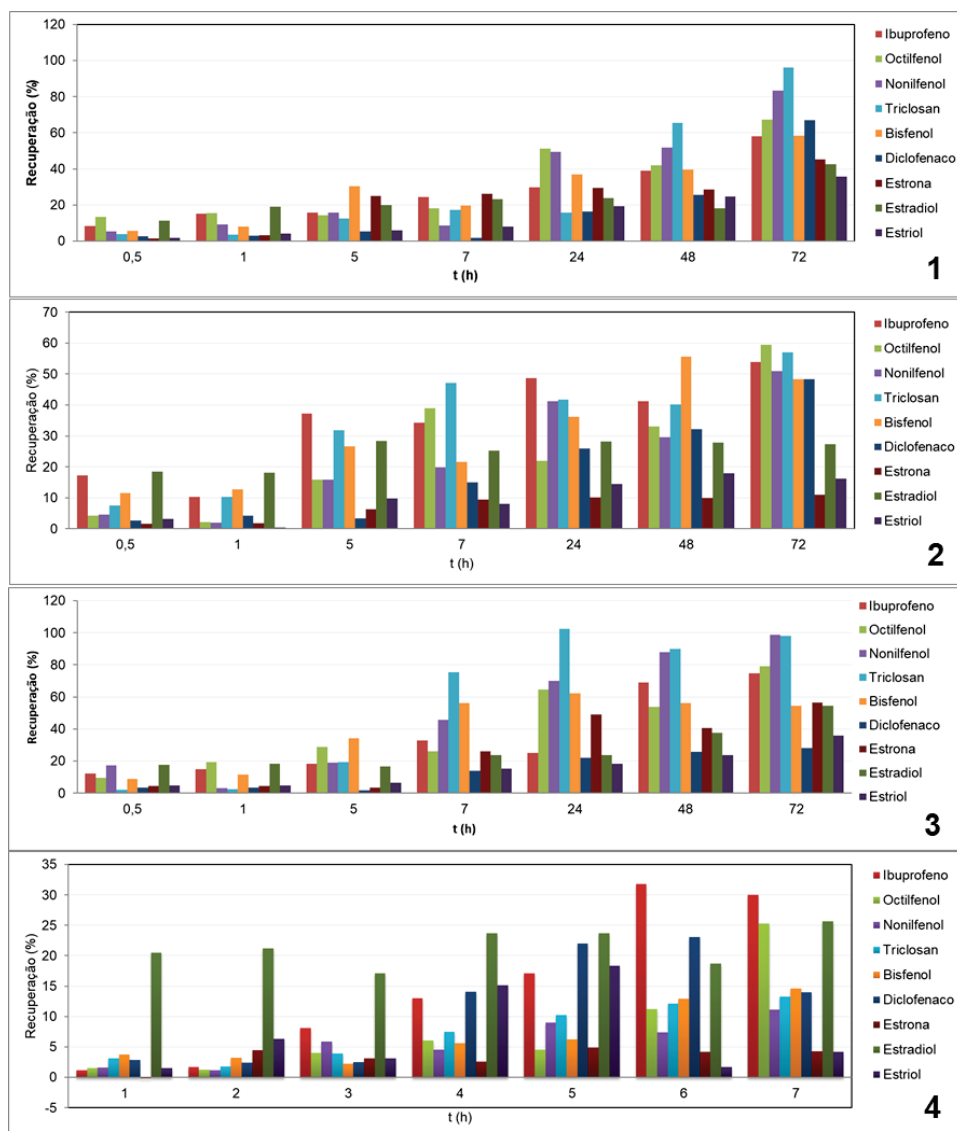
FONTE: O autor (2018)

4.7.6 ELUIÇÃO DA FASE LIGANTE CONTENDO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL COM ACETONITRILA, ACETONA, DICLOROMETANO E METANOL

A FIGURA 45 apresenta o gráfico de recuperação referente a eluição da fase ligante contendo carvão ativado comercial, que foi eluída com (1) acetonitrila, (2) metanol, (3) acetona e (4) diclorometano.

Apesar de os biocarvões serem provenientes de matrizes bastante distintas, o comportamento dos mesmos foi bastante similar frente a capacidade de sorver os compostos de interesse e liberá-los na eluição com solventes. Da mesma forma que com os biocarvões comercial e de osso de boi, é o que se observa com o biocarvão de casca de acácia.

FIGURA 45: PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO A PARTIR DA ELUIÇÃO DOS ANALITOS SORVIDOS NA FASE LIGANTE CONTENDO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL COM (1) ACETONITRILA, (2) METANOL, (3) ACETONA E (4) DICLOROMETANO



FONTE: O autor (2018)

Na FIGURA 45-1 se observa que a porcentagem de recuperação dos analitos, a partir da eluição com acetonitrila, aumenta em função do tempo de aplicação da fase ligante. Desse modo, para o tempo de aplicação de 72 h, foram obtidos valores entre 40% e 96%, valores comparáveis com o de Chen e colaboradores, que avaliaram especificamente antibióticos em águas residuais.

Esse melhor desempenho do biocarvão de casca de acácia, quando se comparam os biocarvões comercial e de osso de boi, pode ser atribuído a menor temperatura de pirólise (400° C) para a obtenção do material sorvente. Segundo Lehmann e Joseph, com temperaturas mais brandas há uma maior conservação de

grupos funcionais da matéria-prima, que por sua vez são capazes de sorver de forma mais eficiente os analitos, mesmo após a pirólise.

Na FIGURA 45-2 se observa que a porcentagem de recuperação dos analitos, a partir da eluição com metanol, também aumenta em função do tempo de aplicação da fase ligante. Para o tempo máximo de aplicação da fase ligante (72 h), os valores de recuperação variaram de 35% a 105%. O melhor desempenho do metanol, comparado com acetonitrila, pode estar relacionado ao fato de que o primeiro é um solvente polar prótico e assim apresenta maior interação química pela formação de ligação de hidrogênio.

Com isso há um maior potencial do solvente em conduzir a extração do analito da fase ligante. Por essa razão, assim como para os biocarvões de osso de boi e comercial ativado, o metanol foi mantido para as demais etapas do trabalho em se tratando do biocarvão de casca de acácia.

A eluição com acetona e diclorometano, FIGURAS 45-3 e 45-4, respectivamente, apresentou percentuais de recuperação entre 15 e 60% e 5 e 25%. Apesar de baixos, os valores também aumentaram em função do tempo de aplicação da fase ligante na solução contendo os analitos. Os menores desempenhos estão associados a natureza química dos solventes frente as propriedades dos analitos.

4.7.7 FATOR DE ELUIÇÃO

A TABELA 10 apresenta os valores dos fatores de eluição que, neste trabalho, se referem aos valores de recuperação obtidos no experimento de eficiência de eluição com metanol (pH 6 e força iônica 0,001 mol/L) após 72 h de aplicação das fases ligantes (ZHANG et al., 2018). Com o auxílio desses valores foi possível determinar o coeficiente de difusão para os analitos em cada fase ligante.

TABELA 10: VALORES DOS FATORES DE ELUIÇÃO REFERENTES ÀS FASES LIGANTES APÓS 72 H DE APLICAÇÃO

| | IBU | OCT | NON | TCL | BPA | DIC | E1 | E2 | E3 |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Carvão ativado | 0,57 | 0,82 | 0,52 | 0,45 | 0,67 | 0,20 | 0,49 | 0,40 | 0,49 |
| Osso de boi | 0,42 | 0,48 | 0,52 | 0,51 | 0,45 | 0,45 | 0,34 | 0,26 | 0,41 |
| Casca de acácia | 0,66 | 0,63 | 0,83 | 0,53 | 0,50 | 0,32 | 0,52 | 0,62 | 0,45 |

FONTE: O autor (2018)

4.8 AVALIAÇÃO DO pH E DA FORÇA IÔNICA

A escolha dos parâmetros na TABELA 6 da seção 3.10 está associada ao fato de que no ambiente a força iônica das águas doces varia entre 10^{-4} mol/L a pouco mais de 10^{-2} mol/L.

O limite inferior, por sua vez, aplica-se a sistemas de água doce, como rios e lagos, e o limite superior se aplica a águas duras, como águas subterrâneas. A força iônica da água do mar, no entanto, pode variar entre 0,5 a 0,699 mol/L (BREZONIK; ARNOLD, 2011), e o valor do pH pode variar entre 5,0 a 9,0.

Assim, com esses valores de força iônica e pH, buscou-se contemplar vários cenários reais em que o o-DGT pudesse ser aplicado durante a execução dos experimentos.

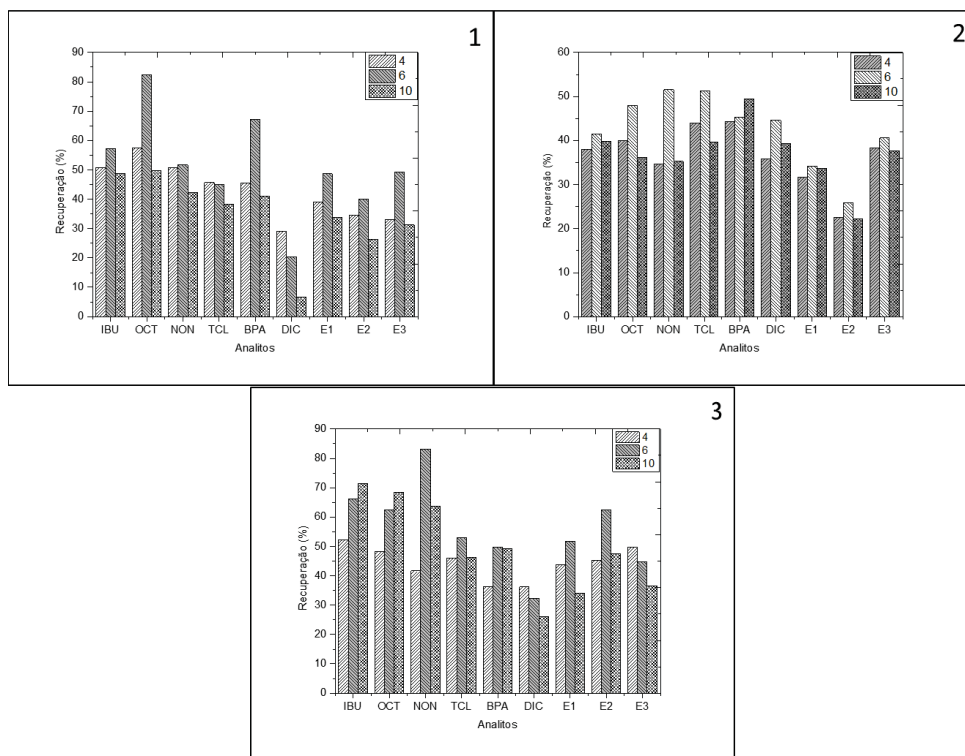
Nesse sentido, a FIGURA 46 apresenta os valores de recuperação para os pH 4,0, 6,0 e 10,0 sendo que a força iônica foi mantida constante no valor de 0,001 mol/L. No quadro 1, são apresentados os resultados referentes a aplicação da fase ligante que contém carvão ativado comercial imobilizado no gel de agarose.

É possível verificar que de uma forma geral os valores de recuperação variaram de 30 a 50%. As recuperações referentes ao pH 6,0 atingiram, para o octilfenol e bisfenol A, valores próximos de 80%. No quadro 2 estão os valores de recuperação referente a fase ligante formada por gel de agarose e biocarvão de osso de boi.

Para essa fase ligante, os valores de recuperação também variaram entre 30 e 50%, sendo que para o pH 6,0 as recuperações também se mostraram ligeiramente maiores. No quadro 3 é observada a recuperação dos analitos na fase ligante contendo biocarvão de casca de acácia, onde os valores de recuperação são ligeiramente maiores para os pH 6,0 e 10,0.

Para as três fases avaliadas, considerando os valores de pKa de cada analito, não se verificou mudança significativa na carga dessas moléculas e dos carvões nestes níveis de pH e, por consequência, na difusão das mesmas. Assim a variação de pH não apresentou efeito significativo sobre a concentração dos analitos no o-DGT.

FIGURA 46: VALORES DE RECUPERAÇÃO PARA AS FASES LIGANTES CONTENDO (1) CARVÃO ATIVO COMERCIAL, (2) BIOCARVÃO DE OSSO DE BOI E (3) BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA EM QUE FORAM AVALIADOS OS pH 4, 6 E 10 E FORÇA IÔNICA CONSTANTE DE 0,001 mol/L



Legendas: Fases ligantes contendo 1: Carvão comercial; 2: Biocarvão de osso de boi; 3: Biocarvão de casca de acácia. IBU: Ibuprofeno; OCT: 4-octilfenol; NON: 4-nonilfenol; TCL: triclosan; BPA: bisfenol A; DIC: diclofenaco; E1: estrona; E2: 17-b-estradiol; E3: estriol. FONTE: O autor (2017)

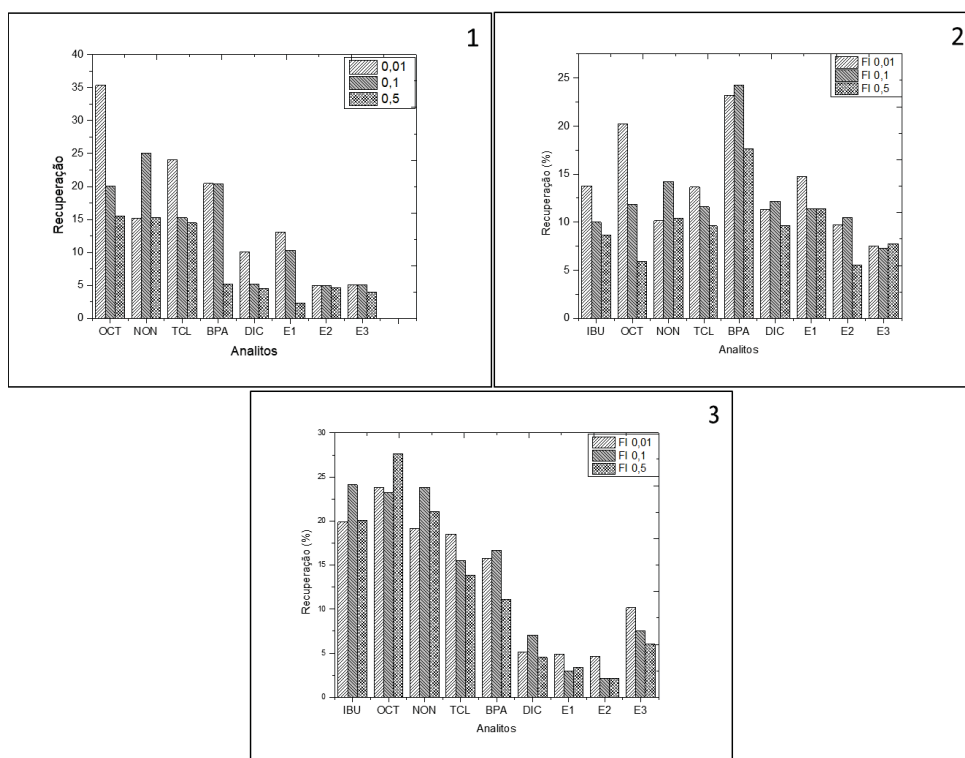
Para esse nível de concentração tais valores de recuperação são considerados satisfatórios e comparáveis aos resultados obtidos por Guibal e colaboradores (2017), que utilizaram uma concentração de 100 µg/L para determinar quatro pesticidas aniônicos.

Além disso, nesse trabalho os autores lançaram mão de resina comercial HLB e obtiveram recuperações entre 40 e 90%. A FIGURA 47 apresenta os valores de recuperação para as fases ligantes contendo (1) carvão ativo comercial, (2) biocarvão de osso de boi e (3) biocarvão de casca de acácia.

Para cada uma das fases ligantes não foram observados efeitos significativos da força iônica sobre a difusão dos analitos, uma vez que os valores de recuperação permaneceram na faixa de 5% a 25%.

No entanto esses valores são menores que os aplicados na concentração de 0,001 mol/L, indicando que a aplicação dos dispositivos o-DGT em ambientes aquáticos com tais valores de força iônica não proporcionará respostas adequadas.

FIGURA 47: VALORES DE RECUPERAÇÃO PARA AS FASES LIGANTES CONTENDO (1) CARVÃO ATIVO COMERCIAL, (2) BIOCARVÃO DE OSSO DE BOI E (3) BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA EM QUE FORAM AVALIADAS AS FORÇAS IÔNICAS 0,01 mol/L, 0,1 mol/L E 0,5 mol/L E pH 6



Legendas: Fases ligantes contendo 1: Carvão comercial; 2: Biocarvão de osso de boi; 3: Biocarvão de casca de acácia. IBU: Ibuprofeno; OCT: 4-octilfenol; NON: 4-nonilfenol; TCL: triclosan; BPA: bisfenol A; DIC: diclofenaco; E1: estrona; E2: 17-b-estradiol; E3: estriol. FONTE: O autor (2017)

4.9 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE

Para dar início aos cálculos dos coeficientes de difusão foi necessário lançar mão da equação 4:

$$M = \frac{C_e V_e}{f_e} \quad (4)$$

Onde M é a massa de cada substância difundida na fase ligante, C_e é a concentração do analito eluído das fases ligantes, V_e é o volume final do solvente no vial e f_e o fator de eluição de cada substância obtido após o estudo da eficiência de eluição das substâncias das fases ligantes. Rearranjando a equação 1 em 2:

$$M = \frac{D C A t}{\Delta g} \quad (1)$$

$$D = \frac{M \Delta g}{C A t} \quad (2)$$

$$\log D_T = \frac{1,37023(T-25) + 8,35 \cdot 10^{-4} (T-25)^2}{109 + T} + \log \frac{D_{25}(273 + T)}{298} \quad (3)$$

Os experimentos de eficiência de eluição propiciaram conhecer, antecipadamente, a concentração de cada substância na solução teste (C), além da espessura da camada de difusão (Δg), a área de exposição (A), a massa difundida do analito (M) e o tempo de aplicação do amostrador (t).

Os resultados obtidos com os respectivos valores dos coeficientes de difusão são apresentados na TABELA 11, para os experimentos realizados a 25° C, e na TABELA 12, para os experimentos realizados em temperatura de 18° C.

TABELA 11: VALORES DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO PARA AS FASES LIGANTES CONTENDO (1) CARVÃO ATIVO COMERCIAL, (2) BIOCARVÃO DE OSSO DE BOI E (3) BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA NA TEMPERATURA DE 25° C

| Coeficiente de difusão 25 °C (cm ² s ⁻¹) | | | | | | | | | |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | IBU | OCT | NON | TCL | BPA | DIC | E1 | E2 | E3 |
| Casca de acácia | 1.35E-06 | 6.16E-06 | 5.15E-06 | 3.91E-06 | 4.65E-06 | 1.80E-06 | 1.10E-06 | 1.23E-06 | 1.51E-06 |
| Osso de boi | 1.12E-06 | 6.12E-06 | 5.18E-06 | 9.61E-07 | 2.84E-06 | 1.70E-06 | 1.88E-06 | 1.32E-06 | 1.07E-06 |
| Carvão ativado | 1.27E-06 | 6.36E-06 | 6.14E-06 | 6.48E-06 | 2.49E-06 | 1.07E-06 | 1.03E-06 | 2.71E-06 | 1.39E-06 |

FONTE: O autor (2018)

TABELA 12: VALORES DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO PARA AS FASES LIGANTES CONTENDO (1) CARVÃO ATIVO COMERCIAL, (2) BIOCARVÃO DE OSSO DE BOI E (3) BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA NA TEMPERATURA DE 18° C

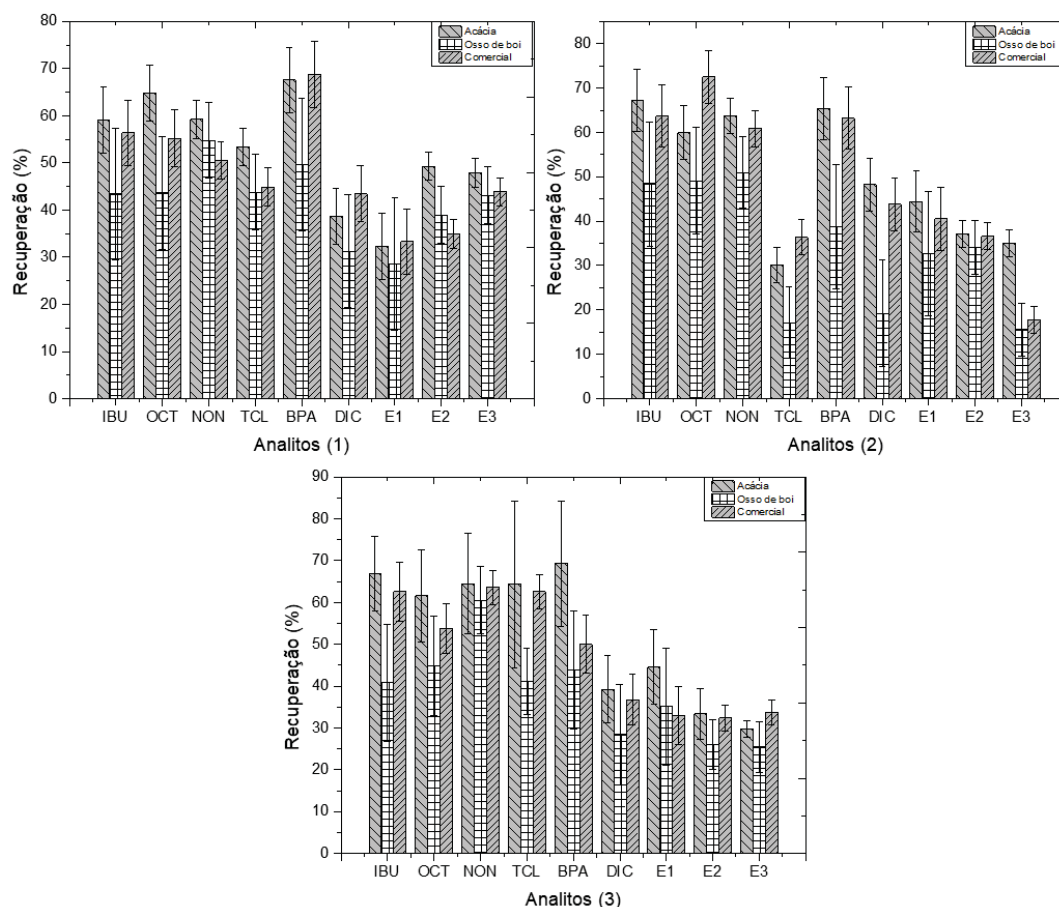
| Coeficiente de difusão 18 °C (cm ² s ⁻¹) | | | | | | | | | |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | IBU | OCT | NON | TCL | BPA | DIC | E1 | E2 | E3 |
| Casca de acácia | 1.11E-06 | 5.06E-06 | 4.28E-06 | 3.21E-06 | 3.82E-06 | 1.47E-06 | 9.00E-07 | 1.01E-06 | 1.24E-07 |
| Osso de boi | 9.19E-07 | 5.03E-06 | 4.30E-06 | 7.98E-07 | 2.36E-06 | 1.41E-06 | 1.56E-06 | 1.08E-06 | 8.78E-07 |
| Carvão ativado | 1.04E-06 | 5.22E-06 | 5.10E-06 | 5.38E-06 | 2.07E-06 | 8.86E-07 | 8.55E-07 | 2.22E-06 | 1.14E-06 |

FONTE: O autor (2018)

4.10 EXPERIMENTOS DE RECUPERAÇÃO COM O DISPOSITIVO O-DGT E APLICAÇÃO EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO

A FIGURA 48 apresenta os gráficos de recuperação que foram obtidos a partir da aplicação das fases ligantes nas soluções contendo os analitos nos seguintes níveis de concentração: (1) 1,0 µg/L, (2) 4,0 µg/L e (3) 20,0 µg/L. No gráfico 1 é possível perceber que os valores de recuperação são ligeiramente maiores quando se utiliza o biocarvão de casca de acácia.

FIGURA 48: AVALIAÇÃO DA RECUPERAÇÃO NOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO (1) 1,0 µg/L, (2) 4,0 µg/L E (3) 20,0 µg/L PARA AS FASES COM BIOCARVÃO DE CASCA DE ACÁCIA, OSSO DE BOI E CARVÃO ATIVADO COMERCIAL



Legenda: IBU: Ibuprofeno; OCT: 4-octilfenol; NON: 4-nonilfenol; TCL: triclosan; BPA: bisfenol A; DIC: diclofenaco; E1: estrona; E2: 17-b-estradiol; E3: estriol. FONTE: O autor (2018)

Por se tratar de um material que foi sintetizado sob uma temperatura mais amena (400° C), o biocarvão de casca de acácia apresenta grupos funcionais capazes de sorver de forma mais eficiente os compostos de interesse. Dentre as fases investigadas, o biocarvão de osso de boi foi o que apresentou menores valores de recuperação.

Segundo Kalinke e colaboradores, isso pode estar associado ao fato de que a temperatura de pirólise para a síntese desse material foi de 800° C. Assim, há uma menor concentração de grupos funcionais capazes de interagir e sorver os compostos de interesse.

Os resultados obtidos a partir da aplicação dos dispositivos o-DGT contendo as fases de carvão ativado comercial, biocarvão de osso de boi e de casca de acácia são apresentados na TABELA 13.

TABELA 13: CONCENTRAÇÃO DOS ANALITOS APÓS APLICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO DURANTE SETE DIAS

| Biocarvão | Concentração (ng/L) | | | | |
|----------------------|---------------------|------------|------------|-----------|------------|
| | Ibuprofeno | Octilfenol | Nonilfenol | Triclosan | Bisfenol A |
| Casca de acácia | 52±17 | 92±30 | 34±11 | 18±4 | 75±20 |
| C. ativado comercial | 34±12 | 53±10 | 27±7 | 51±16 | 29±8 |

FONTE: O autor (2018)

Os valores de concentração referem-se à aplicação dos amostradores em amostra de água de abastecimento durante sete dias. É possível verificar que dentre os nove compostos avaliados inicialmente, cinco deles foram determinados. Dentre as três fases ligantes, apenas a que continha biocarvão de osso de boi não apresentou nenhum nível de concentração dos compostos investigados.

No Brasil ainda não há legislação que trate sobre a presença de contaminantes emergentes nem em águas de abastecimento, nem águas superficiais. Por meio de legislação específica, a União Europeia estabeleceu limites apenas para águas superficiais.

Um exemplo são os alquilfenóis que, devido às conhecidas propriedades de desregulação endócrina, têm seu uso restringido nas águas servidas a população em diversos países do continente europeu, o que levou à inclusão do nonilfenol e do octilfenol na lista de substâncias prioritárias da União Europeia.

Dessa forma, a concentração média anual de nonilfenol em águas superficiais não deve superar 2 µg/L, mas nada diz sobre água de abastecimento. No caso do octilfenol, não foram estabelecidas concentrações máximas admissíveis, mas a concentração média anual não deve ultrapassar 0,1 µg/L em águas superficiais continentais (PARLAMENTO EUROPEU, 2013; POULIER et al., 2014).

Com relação a presença do plastificante bisfenol A em amostras de águas superficiais, Sodré e colaboradores (2010) determinaram a concentração de 0,16 ng/L de em água de abastecimento público da região de Campinas/SP (SODRÉ; LOCATELLI; JARDIM, 2010).

Kuster e colaboradores (2008) determinaram, em água de abastecimento da região de Barcelona na Espanha, valores de 0,65 ng/L de ibuprofeno, 0,45 ng/L de triclosan e de 0,91 ng/L de bisfenol A.

Apesar de mais elevados em comparação com a literatura, os níveis de concentração determinados nesse trabalho são condizentes com os obtidos em

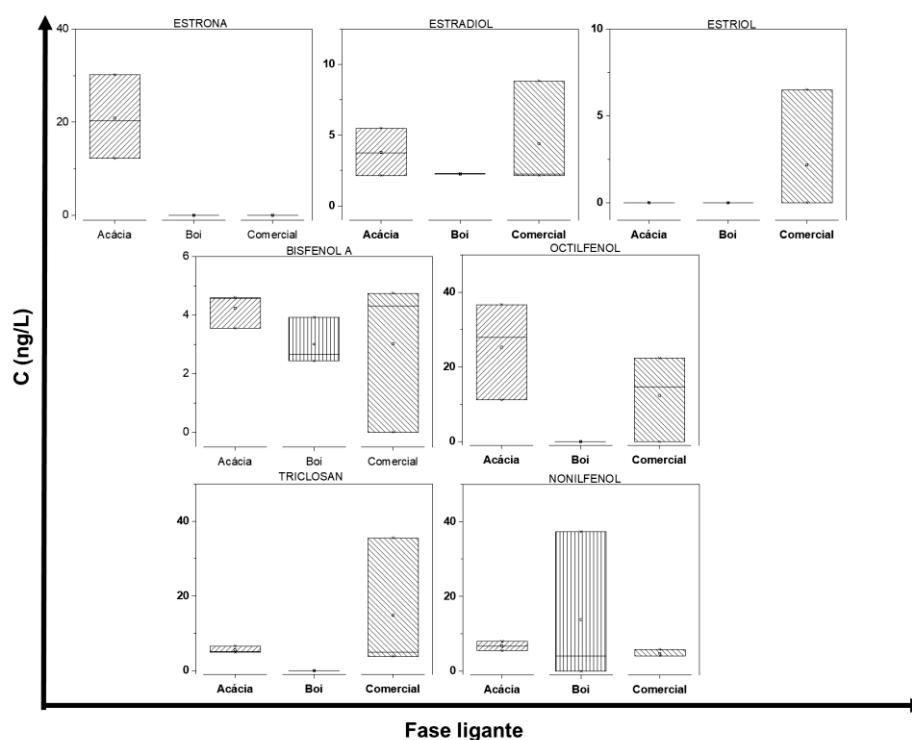
outro trabalho do grupo, que foi conduzido por Tiago Wacheski. Em seu trabalho, foram determinadas as concentrações de 102 ng/L para octilfenol, 403 ng/L de nonilfenol, 226 ng/L de triclosan e 250 ng/L de bisfenol A.

Assim, apesar de as concentrações serem bastante reduzidas, a presença desses compostos é preocupante, pois verifica-se que os sistemas de coleta e tratamento de esgoto não são eficientes para eliminar os contaminantes emergentes das águas de abastecimento que são servidas a população. Isso se deve aos possíveis efeitos tanto na saúde da biota quanto na de seres humanos que a ingestão de água contaminada pode causar ao longo da vida (QUADRA et al., 2017).

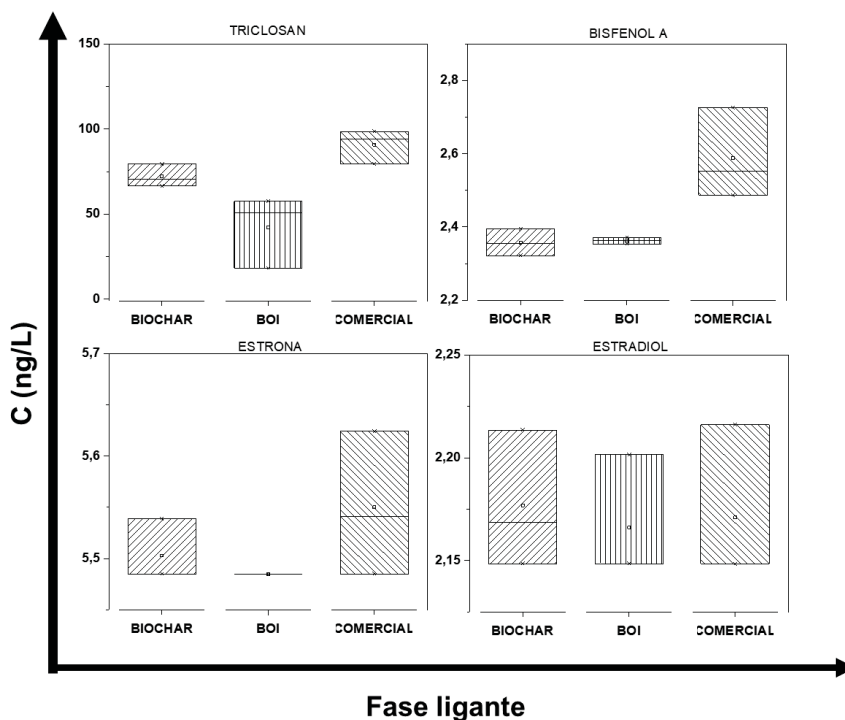
A FIGURA 49 A apresenta as concentrações dos contaminantes emergentes que foram determinados em águas de um trecho urbano do rio Iguaçu na cidade de São José dos Pinhais/PR. Já a FIGURA 49 B apresenta as concentrações dos contaminantes emergentes que foram determinados em águas do litoral capixaba e que foram gentilmente cedidas pela Universidade Federal do Espírito Santo.

FIGURA 49: CONCENTRAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES NA (A) ÁGUA DO RIO IGUAÇU E EM (B) ÁGUA DO LITORAL CAPIXABA DETERMINADAS COM OS DISPOSITIVOS α -DGT CONTENDO AS FASES LIGANTES COM BIOCÁRVÕES DE CASCA DE ACÁCIA, COMERCIAL E OSSO DE BOI

(A)



(B)



FONTE: O autor (2018)

É possível perceber que foram detectados em águas fluviais os seguintes contaminantes emergentes: estrona, estradiol, estriol, bisfenol A, octilfenol, triclosan e nonilfenol e as concentrações variaram entre 1,20 a 37,14 ng/L.

Apesar das baixas concentrações, a presença dos contaminantes emergentes em água de manancial, especialmente de hormônios, pode trazer riscos tanto a biota quanto a população uma vez que o tratamento convencional não é capaz de removê-los.

Além disso, chama a atenção o fato de haver uma maior variedade de contaminantes nas amostras fluviais tendo em vista que o corpo hídrico corta uma região com elevada densidade populacional e que está sujeito a um maior aporte de rejeitos, inclusive de forma clandestina.

Nas amostras de águas marinhas foram detectados triclosan, bisfenol A, estrona e estradiol. É possível verificar que, em comparação às águas fluviais, na água marinha foram determinados menos contaminantes. Além disso, as concentrações se mostraram majoritariamente menores e isso pode estar associado a maior dispersão dos poluentes pelas correntes marítimas. No entanto, é

importante salientar a eficiência do dispositivo o-DGT na determinação dos poluentes orgânicos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados apresentados nesse trabalho foi possível concluir que o desenvolvimento e a aplicação dos dispositivos o-DGT, preenchidos com fases alternativas de carvão, foram exitosos.

Isso pode ser corroborado pelas etapas que precederam o desenvolvimento das fases ligantes do amostrador passivo e foram cruciais para o trabalho. Como exemplos podem ser mencionadas a otimização de parâmetros do método cromatográfico a fim de determinar os contaminantes emergentes e a reação de derivatização dos analitos.

Assim, com o auxílio de um planejamento fatorial de experimentos e do desenvolvimento adequado do método SIM no espectrômetro de massas foi obtido um ganho significativo de aproximadamente 60% na detectabilidade dos analitos. Vale ressaltar que a concentração dos contaminantes emergentes presentes no ambiente é da ordem de ng/L. Dessa forma, a otimização dos parâmetros instrumentais do GC-MS proporcionou ganhos tanto na seletividade quanto na detectabilidade dos compostos.

Além disso, as análises visando à caracterização dos sorventes, como a microscopia eletrônica de varredura, a espectroscopia por energia dispersiva, as análises térmicas e as titulações de Boehm, permitiram compreender a capacidade sortiva desses materiais.

Ainda nesse contexto, a produção das fases ligantes se deu totalmente em laboratório com satisfatórias rigidez e distribuição do material sorvente. Também foi investigado com êxito o solvente mais adequado para eluir os analitos, bem como o estabelecimento de parâmetros do dispositivo o-DGT. Dentre eles, possíveis influências do pH e força iônica da matriz aquosa, a sorção dos analitos em função do tempo e a determinação dos coeficientes de difusão de cada composto.

Finalizadas essas etapas preliminares, verificou-se que os valores de recuperação bem como os valores de precisão e exatidão foram adequados na determinação dos contaminantes emergentes em amostras aquosas.

Assim, a etapa seguinte consistiu na aplicação dos amostradores passivos em águas de abastecimento, de manancial e marinha que, por sua vez, revelou a presença de contaminantes emergentes. A concentração dos analitos foi menor na amostra de água de abastecimento, ao passo que na água marinha e da água de manancial as concentrações foram maiores.

Por fim, a presença desses contaminantes nas matrizes investigadas indicam fortemente sua contaminação, em grande parte, devido às deficiências no tratamento sanitário, conforme os dados da literatura. Dessa forma, cabe levar ao conhecimento da sociedade as informações sobre os danos que a exposição aos contaminantes emergentes no longo prazo pode causar tanto no ambiente quanto em seres humanos.

É importante salientar que, mesmo em tempos difíceis como o atual, as universidades públicas, com apoio dos órgãos de fomento, vêm cumprindo esse papel apropriadamente. Portanto, cabe a sociedade exigir do poder público para que as políticas voltadas ao saneamento básico sejam efetivas e concretas.

6 REFERÊNCIAS

AMATO, E. D.; MARASINGHE WADIGE, C. P. M.; TAYLOR, A. M.; MAHER, W. A.; SIMPSON, S. L.; JOLLEY, D. F. Field and laboratory evaluation of DGT for predicting metal bioaccumulation and toxicity in the freshwater bivalve *Hyridella australis* exposed to contaminated sediments. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 862–871, 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026974911832640X>>.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GÓMEZ-MUÑOZ, M. C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 3, p. 1019–1025, 2010.

BENSTOEM, F.; NAHRSTEDT, A.; BOEHLER, M.; KNOPP, G.; MONTAG, D.; SIEGRIST, H.; PINNEKAMP, J. Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater—A meta-analysis of pilot- and large-scale studies. **Chemosphere**, v. 185, p. 105–118, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.118>>.

BLUM, K. M.; ANDERSSON, P. L.; AHRENS, L.; WIBERG, K.; HAGLUND, P. Persistence, mobility and bioavailability of emerging organic contaminants discharged from sewage treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 612, p. 1532–1542, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.006>>.

BOEHM, H. . Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145–149, fev. 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622301001658>>. Acesso em: 11 out. 2018.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759–769, 1994. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008622394900310>>. Acesso em: 11 out. 2018.

BOOIJ, K.; MAARSEN, N. L.; THEEUWEN, M.; VAN BOMMEL, R. A method to account for the effect of hydrodynamics on polar organic compound uptake by passive samplers. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, n. 6, p. 1517–1524, 2017.

BOOIJ, K.; ROBINSON, C. D.; BURGESS, R. M.; MAYER, P.; ROBERTS, C. A.; AHRENS, L.; ALLAN, I. J.; BRANT, J.; JONES, L.; KRAUS, U. R.; LARSEN, M. M.; LEPOM, P.; PETERSEN, J.; PRÖFROCK, D.; ROOSE, P.; SCHÄFER, S.; SMEDES, F.; TIXIER, C.; VORKAMP, K.; WHITEHOUSE, P. Passive Sampling in Regulatory Chemical Monitoring of Nonpolar Organic Compounds in the Aquatic Environment. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 3–17, 2016.

BREZONIK, P.; ARNOLD, W. **Water Chemistry**. 1. ed. New York: Oxford University Press, 2011.
CANELA, M. C.; JARDIM, W. D. F.; SODRE, F. F.; GRASSI, M. T. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. 1. ed. São Carlos, SP: Editora Cubo, 2014.

CHALLIS, J. K.; HANSON, M. L.; WONG, C. S. Pharmaceuticals and Pesticides Archived on Polar Passive Sampling Devices Can Be Stable for Up To Six Years. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 2017. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/etc.4012>>.

ChemSpider database. Disponível em: <https://www.stm-assoc.org/2010_12_03_Innovations_Kidd_ChemSpider_What_do_we_do_first>. Acesso em: 12 mar. 2015.

CHEN, C.-E.; ZHANG, H.; JONES, K. C. A novel passive water sampler for *in situ* sampling of antibiotics. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 14, n. 6, p. 1523, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/c2em30091e>>.

CHEN, W.; LI, Y.; CHEN, C. E.; SWEETMAN, A. J.; ZHANG, H.; JONES, K. C. DGT Passive Sampling for Quantitative *In Situ* Measurements of Compounds from Household and Personal Care Products in Waters. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 22, p. 13274–13281, 2017a.
CHEN, W.; LI, Y.; CHEN, C.; SWEETMAN, A. J.; ZHANG, H.; KEVIN, C. DGT passive sampling for quantitative *in situ* measurements of compounds in household and personal care products. v. 593899, 2017b.

CHOSTAK, C. L.; CAMPOS, M. S. de; SILVA, S. B. da; ABATE, G.; GRASSI, M. T. MODIFIED DGT DEVICES USING ALTERNATIVE MATERIALS FOR THE SPECIATION OF TRACE ELEMENTS IN NATURAL WATERS. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 356–363, 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422015000300356&lng=en&nrm=iso&tng=en>. Acesso em: 24 out. 2015.

CRICQUET, J.; DUMOULIN, D.; HOWSAM, M.; MONDAMERT, L.; GOOSSENS, J.-F.; PRYGIEL, J.; BILLON, G. Comparison of POCIS passive samplers vs. composite water sampling: A case study. **Science of The Total Environment**, v. 609, p. 982–991, dez. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969717319459>>.

CUMMING, H.; RÜCKER, C. Octanol-Water Partition Coefficient Measurement by a Simple ¹H NMR Method. **ACS Omega**, v. 2, n. 9, p. 6244–6249, 2017.

DASZYKOWSKI, M.; WALCZAK, B. Use and abuse of chemometrics in chromatography. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 11, p. 1081–1096, dez. 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993606002019>>. Acesso em: 22 out. 2014.

DAVISON, J.; MAILLARD, J. **Opinion on triclosan - Antimicrobial resistance Scientific Committee on Consumer Safety SCCS**. [s.l: s.n.].

DAVISON, W.; ZHANG, H. *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. **Nature**, v. 367, n. 6463, p. 546–548, 10 fev. 1994. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/367546a0>>. Acesso em: 23 out. 2014.

DE LIMA GOMES, P. C. F.; BARLETTA, J. Y.; NAZARIO, C. E. D.; SANTOS-NETO, Á. J.; VON

WOLFF, M. A.; CONEGLIAN, C. M. R.; UMBUZEIRO, G. A.; LANCAS, F. M. Optimization of in situ derivatization SPME by experimental design for GC-MS multi-residue analysis of pharmaceutical drugs in wastewater. **Journal of Separation Science**, v. 34, p. 436–445, 2011.

DE SOUZA, J. M.; MENEGÁRIO, A. A.; DE ARAÚJO JÚNIOR, M. A. G.; FRANCIONI, E. Measurements of labile Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn levels at a northeastern Brazilian coastal area under the influence of oil production with diffusive gradients in thin films technique (DGT). **The Science of the total environment**, v. 500–501, p. 325–31, 1 dez. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969714012972>>. Acesso em: 24 out. 2015.

DONG, J.; FAN, H.; SUI, D.; LI, L.; SUN, T. Sampling 4-chlorophenol in water by DGT technique with molecularly imprinted polymer as binding agent and nylon membrane as diffusive layer. **Analytica chimica acta**, v. 822, p. 69–77, 25 abr. 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24725749>>. Acesso em: 14 jul. 2014.

DOS ANJOS, V. E.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Potentiality of the use of montmorillonite in diffusive gradients in thin film (DGT) devices for determination of labile species of Cu, Cr, Cd, Mn, Ni, Pb, and Zn in natural waters. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 1, n. 4, p. 187–193, 2010. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84878831452&partnerID=tZOtx3y1>>.

ES'HAGHI, Z. Determination of widely used non-steroidal anti-inflammatory drugs in water samples by in situ derivatization, continuous hollow fiber liquid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detector. **Analytica Chimica Acta**, v. 641, p. 83–88, 2009.

FANTUZZI, G.; AGGAZZOTTI, G.; RIGHI, E.; PREDIERI, G.; CASTIGLIONI, S.; RIVA, F.; ZUCCATO, E. Illicit drugs and pharmaceuticals in swimming pool waters. **Science of the Total Environment**, v. 635, p. 956–963, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.155>>.

FAUVELLE, V.; MAZZELLA, N.; BELLES, A.; MOREIRA, A.; ALLAN, I. J.; BUDZINSKI, H. Optimization of the polar organic chemical integrative sampler for the sampling of acidic and polar herbicides. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, n. 13, p. 3191–3199, 2014.

FERREIRA, A. M. C.; LAESPADA, M. E. F.; PAVÓN, J. L. P.; CORDERO, B. M. In situ aqueous derivatization as sample preparation technique for gas chromatographic determinations. **Journal of Chromatography A**, v. 1296, p. 70–83, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2013.04.084>>.

GAO, L.; GAO, B.; YIN, S.; XU, D.; GAO, J. Predicting Ni dynamic mobilization in reservoir riparian soils prior to water submergence using DGT and DIFS. **Chemosphere**, v. 195, p. 390–397, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.090>>.

GEÇGEL, Ü.; ÜNER, O. Adsorptive Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by the Activated Carbon Obtained from the Fruit of Catalpa bignonioides. 2015.

GOGOI, A.; MAZUMDER, P.; TYAGI, V. K.; TUSHARA CHAMINDA, G. G.; AN, A. K.; KUMAR, M. Occurrence and Fate of Emerging Contaminants in Water Environment: A Review. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, n. January, p. 169–180, 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352801X17302217>>.

GÓRECKI, T.; NAMIENIK, J. Passive sampling. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 276–291, 2002.

GRÜNHEID, S.; AMY, G.; JEKEL, M. Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge. **Water Research**, v. 39, p. 3219–3228, 2005.

GUIBAL, R.; BUZIER, R.; CHARRIAU, A.; LISSALDE, S.; GUIBAUD, G. Passive sampling of anionic pesticides using the Diffusive Gradients in Thin films technique (DGT). **Analytica Chimica Acta**, v. 966, p. 1–10, 2017.

HARMAN, C.; BØYUM, O.; TOLLEFSEN, K. E.; THOMAS, K.; GRUNG, M. Uptake of some selected aquatic pollutants in semipermeable membrane devices (SPMDs) and the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). **Journal of environmental monitoring: JEM**, v. 10, n. 2, p. 239–47, fev. 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18246218>>. Acesso em: 24 ago. 2014.

HOFFMANN, E.; STROOBANT, V. **Mass Spectrometry - Principles and Applications**. 3. ed. [s.l.: s.n.].v. 1

HUBER, L. **Validation and qualification in analytical laboratories**. 2. ed. New York: Informa Inc, 2007.

HUCKINS, J. N.; TUBERGEN, M. W.; MANUWEERA, G. K. Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. **Chemosphere**, v. 20, n. 5, p. 533–552, 1990.

HUTCHINS, C. M.; PANTHER, J. G.; TEASDALE, P. R.; WANG, F.; STEWART, R. R.; BENNETT, W. W.; ZHAO, H. Evaluation of a titanium dioxide-based DGT technique for measuring inorganic uranium species in fresh and marine waters. **Talanta**, v. 97, p. 550–6, 15 ago. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003991401200389X>>. Acesso em: 1 fev. 2017.

JIMÉNEZ-PIEDRAHITA, M.; ALTIER, A.; CECILIA, J.; PUY, J.; GALCERAN, J.; REY-CASTRO, C.; ZHANG, H.; DAVISON, W. Extending the Use of Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) to Solutions Where Competition, Saturation, and Kinetic Effects Are Not Negligible. **Analytical Chemistry**, v. 89, n. 12, p. 6567–6574, 2017.

KALINKE, C.; OLIVEIRA, P. R.; OLIVEIRA, G. A.; MANGRICH, A. S.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; BERGAMINI, M. F. Activated biochar: Preparation, characterization and electroanalytical application in an alternative strategy of nickel determination. **Analytica Chimica Acta**, v. 983, p. 103–111, 2017.

KATSIGIANNIS, A.; NOUTSOPOULOS, C.; MANTZIARAS, J.; GIOLDASI, M. Removal of emerging pollutants through Granular Activated Carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 49–57, nov. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715007974>>. Acesso em: 16 out. 2015.

KITSON, F. G.; LARSEN, B. S.; MCEWEN, C. N. **Gas Chromatography And Mass Spectrometry - A practical guide**. 1. ed. San Diego, USA: Academic Press, 1996.

KOTOWSKA, U.; KAPELEWSKA, J.; STURGULEWSKA, J. Determination of phenols and pharmaceuticals in municipal wastewaters from Polish treatment plants by ultrasound-assisted emulsification-microextraction followed by GC-MS. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 1, p. 660–673, 2014.

KRISTENSEN, D. M.; DESDOITS-LETHIMONIER, C.; MACKEY, A. L.; DALGAARD, M. D.; DE MASI, F.; MUNKBØL, C. H.; STYRISHAVE, B.; ANTIGNAC, J.-P.; LE BIZEC, B.; PLATEL, C.; HAY-SCHMIDT, A.; JENSEN, T. K.; LESNÉ, L.; MAZAUD-GUITTOT, S.; KRISTIANSEN, K.; BRUNAK, S.; KJAER, M.; JUUL, A.; JÉGOU, B. Ibuprofen alters human testicular physiology to produce a state of compensated hypogonadism. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 115, n. 4, p. E715–E724, 23 jan. 2018. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29311296>>. Acesso em: 11 set. 2018.

LAMPREA, K.; BRESSY, A.; MIRANDE-BRET, C.; CAUPOS, E.; GROMAIRE, M.-C. Alkylphenol and bisphenol A contamination of urban runoff: an evaluation of the emission potentials of various construction materials and automotive supplies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 22, p. 21887–21900, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2272-z>>.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management**. 1ª ed. London, UK: Earthscan, 2009.

LEITE, N. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; GRASSI, M. T. Multifactorial optimization approach for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments by gas chromatography–quadrupole ion trap selected ion storage mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1192, n. 2, p. 273–281, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com.ez22.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0021967308005463>>. Acesso em: 4 maio. 2017.

LOHMANN, R.; MUIR, D. Global Aquatic Passive Sampling (AQUA-GAPS): using passive samplers to monitor POPs in the waters of the world. **Environmental science & technology**, v. 44, n. 3, p. 860–4, 1 fev. 2010. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-75749118937&partnerID=tZOtx3y1>>. Acesso em: 15 jul. 2014.

LOO, R. L.; CHAN, Q.; BROWN, I. J.; ROBERTSON, C. E.; STAMLER, J.; NICHOLSON, J. K.; HOLMES, E.; ELLIOTT, P. A comparison of self-reported analgesic use and detection of urinary ibuprofen and acetaminophen metabolites by means of metabonomics. **American Journal of Epidemiology**, v. 175, n. 4, p. 348–358, 2012.

MATOS, T. T. S.; SCHULTZ, J.; KHAN, M. Y.; ZANOELO, E. F.; MANGRICH, A. S.; ARAÚJO, B. R.; NAVICKIENE, S.; ROMÃO, L. P. C. Using magnetized (Fe₃O₄/ biochar nanocomposites) and activated biochar as adsorbents to remove two neuro-active pesticides from waters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 10, p. 1975–1987, 2017.

MAYER, P.; WANIA, F.; WONG, C. S. Advancing passive sampling of contaminants in environmental science. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 16, n. 3, p. 366, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c4em90004a>>.

MCNAIR, H.; MILLER, J. **Basic Gas Chromatography**. 2ª ed. Hoboken, USA: John Wiley e Sons, 2009.

MIYAGAWA, S.; SATO, T.; IGUCHI, T. **Handbook of Hormones**. [s.l.] Elsevier Inc., 2016.
NAMIEŚNIK, J.; ZABIEGAŁA, B.; KOT-WASIK, A.; PARTYKA, M.; WASIK, A. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 381, n. 2, p. 279–301, jan. 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15517202>>. Acesso em: 25 set. 2014.

NOBRE, J. R. C.; CASTRO, J. P.; BIANCHI, M. L.; DA SILVA BORGES, W. M.; TRUGILHO, P. F.; MOULIN, J. C.; NAPOL, A. Caracterização do carvão ativado produzido a partir de serragens de maçanduba. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, v. 43, n. 107, p. 693–702, 2015.

NOCHE, G. G.; LAESPADA, M. E. F.; PAVÓN, J. L. P.; CORDERO, B. M.; LORENZO, S. M. In situ aqueous derivatization and determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs by salting-out-assisted liquid-liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 37, p. 6240–6247, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2011.06.112>>.

NOGUERA-OVIEDO, K.; AGA, D. S. **Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment** *Journal of Hazardous Materials*, 2016. .

OHE, T.; WATANABE, T.; WAKABAYASHI, K. Mutagens in surface waters: a review. **Mutation research**, v. 567, n. 2–3, p. 109–49, dez. 2004. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15572284>>. Acesso em: 31 jan. 2013.

PARIS, O.; ZOLLFRANK, C.; ZICKLER, G. A. Decomposition and carbonisation of wood biopolymers - A microstructural study of softwood pyrolysis. **Carbon**, v. 43, n. 1, p. 53–66, 2005.

PARLAMENTO EUROPEU. Substâncias prioritárias no domínio da política da água. . 2013, p. 1–17.
PARLAMENTO EUROPEU. Lista de vigilância das substâncias para monitorização a nível da União no domínio da política da água nos termos da Diretiva 2008/105/CE. . 2015, p. 48–53.

PEÑALVER, a; GARCÍA, V.; POCURULL, E.; BORRULL, F.; MARCÉ, R. M. Stir bar sorptive

extraction and large volume injection gas chromatography to determine a group of endocrine disruptors in water samples. **Journal of chromatography. A**, v. 1007, n. 1–2, p. 1–9, 25 jul. 2003. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12924545>>.

PETROVIC, M.; ELJARRAT, E.; LOPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÓ, D. Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: A survey on new monitoring strategies and occurrence data. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 378, n. 3, p. 549–562, 2004.

PETROVIC, M.; GROS, M.; KOSJEK, T.; MARTINEZ, E.; HEATH, E.; OSVALD, P.; LOOS, R.; FARR, M.; KNEPPER, T.; FINK, G.; TERNES, T. A.; ZUCCATO, E.; KORMALI, P.; GANS, O.; RODIL, R.; QUINTANA, J. B.; PASTORI, F.; GENTILI, A.; BARCEL, D. Talanta First interlaboratory exercise on non-steroidal anti-inflammatory drugs analysis in environmental samples. v. 76, p. 580–590, 2008.

PIETROGRANDE, M. C.; BASAGLIA, G. GC-MS analytical methods for the determination of personal-care products in water matrices. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 1086–1094, dez. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993607002154>>. Acesso em: 8 ago. 2015.

POULIER, G.; LISSALDE, S.; CHARRIAU, A.; BUZIER, R.; DELMAS, F.; GERY, K.; MOREIRA, A.; GUIBAUD, G.; MAZZELLA, N. Can POCIS be used in Water Framework Directive (2000/60/EC) monitoring networks? A study focusing on pesticides in a French agricultural watershed. **Science of the Total Environment**, v. 497–498, p. 282–292, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.001>>.

QUADRA, G. R.; OLIVEIRA DE SOUZA, H.; COSTA, R. dos S.; FERNANDEZ, M. A. dos S. Do pharmaceuticals reach and affect the aquatic ecosystems in Brazil? A critical review of current studies in a developing country. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1200–1218, 2017.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. **Environmental Technology and Innovation**, v. 8, 2017.

RING, J.; TUPIN, E.; ELDER, D.; HIATT, J.; SHEETZ, M.; KIRNER, N.; LITTLE, C. **Health Physics Society Comments to U.S. Environmental Protection Agency Regulatory Reform Task Force** **Health Physics**, mar. 2018. Disponível em: <<http://insights.ovid.com/crossref?an=00004032-900000000-99980>>. Acesso em: 2 out. 2018.

RODRIGUEZ, I.; QUINTANA, J. B.; CARPINTEIRO, J.; CARRO, a M.; LORENZO, R. a; CELA, R. Determination of acidic drugs in sewage water by gas chromatography – mass spectrometry as tert . - butyldimethylsilyl derivatives. **Journal of Chromatography A**, v. 985, p. 265–274, 2003.

ROIG, B.; MNIF, W.; HADJ HASSINE, A. I.; ZIDI, I.; BAYLE, S.; BARTEGI, A.; THOMAS, O. Endocrine Disrupting Chemicals and Human Health Risk Assessment: A Critical Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 21, p. 2297–2351, jan. 2013. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643389.2012.672076>>. Acesso em: 19 set. 2018.

ROLL, I. B.; HALDEN, R. U. **Critical review of factors governing data quality of integrative samplers employed in environmental water monitoring** **Water Research**, 2016. .

SANTEN, R. J.; YUE, W.; WANG, J. P. Estrogen metabolites and breast cancer. **Steroids**, v. 99, n. Part A, p. 61–66, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.steroids.2014.08.003>>.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, p. 15, 2014. Disponível em: <<http://ccj.springeropen.com/articles/10.1186/1752-153X-8-15>>.

SCHINTU, M.; MARRUCCI, A.; MARRAS, B.; ATZORI, M.; PELLEGRINI, D. Passive sampling

monitoring of PAHs and trace metals in seawater during the salvaging of the Costa Concordia wreck (Parbuckling Project). **Marine Pollution Bulletin**, v. 135, n. August, p. 819–827, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.011>>.

SCHWARZENBACH, R. P.; ESCHER, B. I.; FENNER, K.; HOFSTETTER, T. B.; JOHNSON, C. A.; VON GUNTEN, U.; WEHRLI, B. The challenge of micropollutants in aquatic systems. **Science**, v. 313, n. 5790, p. 1072–1077, 2006. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16931750>>.

SEQUINEL, R.; HATANAKA, R. R.; GUALTIERI, C. E.; FLUMIGNAN, D. L.; DE OLIVEIRA, J. E.; FILHO, J. P. Cromatografia gasosa ultrarrápida: Uma visão geral sobre parâmetros, instrumentação e aplicações. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2226–2232, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010001000036&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 11 out. 2018.

SIOUFFI, A. M.; PHAN-TAN-LUU, R. Optimization methods in chromatography and capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 892, n. 1–2, p. 75–106, set. 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967300002478>>. Acesso em: 18 set. 2015.

ŠKODOVÁ, A.; PROKEŠ, R.; ŠIMEK, Z.; VRANA, B. In situ calibration of three passive samplers for the monitoring of steroid hormones in wastewater. **Talanta**, v. 161, p. 405–412, dez. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003991401630652X>>.

SOARES, A.; GUIEYSSE, B.; JEFFERSON, B.; CARTMELL, E.; LESTER, J. N. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. **Environment International**, v. 34, n. 7, p. 1033–1049, 2008.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: A sewage-to-tap issue. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 206, n. 1–4, p. 57–67, 2010.

STASINAKIS, A. S.; GATIDOU, G.; MAMAI, D.; THOMAIDIS, N. S.; LEKKAS, T. D. Occurrence and fate of endocrine disruptors in Greek sewage treatment plants. **Water research**, v. 42, n. 6–7, p. 1796–804, mar. 2008. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-40749090431&partnerID=tZOtx3y1>>. Acesso em: 11 jul. 2014.

STUER-LAURIDSEN, F. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. **Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)**, v. 136, n. 3, p. 503–24, ago. 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15862404>>. Acesso em: 25 out. 2014.

SUMPTER, J. P.; JOHNSON, A. C. Lessons from Endocrine Disruption and Their Application to Other Issues Concerning Trace Organics in the Aquatic Environment. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 12, p. 4321–4332, jun. 2005. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-20744448987&partnerID=tZOtx3y1>>. Acesso em: 18 jul. 2014.

SUN, K.; KEILUWEIT, M.; KLEBER, M.; PAN, Z.; XING, B. Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 21, p. 9897–9903, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.036>>.

TOYO'OKA, T. **Modern Derivatization Methods for Separation Sciences**. [s.l.: s.n.]

UHER, E.; TUSSEAU-VUILLEMIN, M.-H.; GOURLAY-FRANCE, C. DGT measurement in low flow conditions: diffusive boundary layer and lability considerations. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 15, n. 7, 2013.

VORKAMP, K.; BOSSI, R.; BESTER, K.; BOLLMANN, U. E.; BOUTRUP, S. New priority substances of the European Water Framework Directive: biocides, pesticides and brominated flame retardants in the aquatic environment of Denmark. **The Science of the total environment**, v. 470–471, p. 459–68, 1 fev. 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24148321>>. Acesso em: 4 set.

2014.

VRANA, B.; ALLAN, I. J.; GREENWOOD, R.; MILLS, G. a.; DOMINIAK, E.; SVENSSON, K.; KNUTSSON, J.; MORRISON, G. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 10, p. 845–868, nov. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993605001743>>. Acesso em: 10 jul. 2014.

WARNKEN, K. W.; ZHANG, H.; DAVISON, W. **Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring**. [s.l.] Elsevier, 2007. v. 48

WEBER, A. A.; MOREIRA, D. P.; MELO, R. M. C.; VIEIRA, A. B. C.; PRADO, P. S.; DA SILVA, M. A. N.; BAZZOLI, N.; RIZZO, E. Reproductive effects of oestrogenic endocrine disrupting chemicals in *Astyanax rivularis* inhabiting headwaters of the Velhas River, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 592, p. 693–703, 2017.

YARAHMADI, H.; DUY, S. V.; HACHAD, M.; DORNER, S.; SAUVÉ, S.; PRÉVOST, M. Seasonal variations of steroid hormones released by wastewater treatment plants to river water and sediments: Distribution between particulate and dissolved phases. **Science of the Total Environment**, v. 635, p. 144–155, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.370>>.

YEUNG, P.-T.; CHUNG, P.-Y.; TSANG, H.-C.; CHEUK-ON TANG, J.; YIN-MING CHENG, G.; GAMBARI, R.; CHUI, C.-H.; LAM, K.-H. Preparation and characterization of bio-safe activated charcoal derived from coffee waste residue and its application for removal of lead and copper ions. **RSC Advances**, v. 4, n. 73, p. 38839, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA05082G>>.

ZHANG, Y.; GEISSEN, S. U.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**, v. 73, n. 8, p. 1151–1161, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.086>>.

ZHANG, Y.; ZHANG, T.; GUO, C.; HOU, S.; HUA, Z.; LV, J.; ZHANG, Y.; XU, J. Development and application of the diffusive gradients in thin films technique for simultaneous measurement of methcathinone and ephedrine in surface river water. **Science of the Total Environment**, v. 618, p. 284–290, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.068>>.

ANEXO 1: HISTÓRICO ACADÊMICO

| CÓDIGO | DISCIPLINA | CONCEITO | CRÉDITOS | CURSADA EM |
|--------------------|--|-----------------|-----------------|-------------------|
| TEA 775 2014-3A | Amostragem para análises cromatográficas | B | 3 | 2014/2 |
| CQ 821 | Calibração Multivariada em Química Analítica | C | 4 | 2014/2 |
| CQ 823 | Métodos Analíticos Aplicados à Determinação de Traços | C | 4 | 2015/1 |
| CQ 794 | Seminários C | A | 1 | 2015/1 |
| CQ 736 | Tópicos Especiais em Química II: Metodologia Científica e Redação Acadêmica/Científica | C | 4 | 2015/2 |
| CQ 735 | Tópicos especiais em Química I: Redação científica e ética em publicação | A | 2 | 2016/1 |
| CQU7025 | Prática de docência em Química | A | 1 | 2016/2 |
| CQU7040 | Seminários D | B | 1 | 2017/1 |

ANEXO 2: PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- Publicação do artigo: "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) effects on Chironomus sancticarloi larvae after short-term exposure" no periódico Ecotoxicology and Environmental Safety. Autores: Angela Maria Palacio-Cortés, Isadora de Lourdes Signorini-Souza, Emerson Luis Yoshio Hara, Rodrigo Geonildo Disner, Debora Rebechia, Marco Tadeu Grassi, Marta Margarete Cestari, Mario Antônio Navarro-Silva.
- Publicação do artigo: "Determination of polybrominated diphenyl ethers in riverine sediments employing ultrasound-assisted microextraction (USAME) and reduced scale clean-up followed by GC-MS" no periódico Current Analytical Chemistry em 05/11/2017. Autores: Emerson Luis Yoshio Hara, Cesar Alexandro Silva, Rogerio Silva Sousa, Marco Tadeu Grassi.
- Publicação do artigo: "ÉTERES DIFENÍLICOS POLIBROMADOS (PBDE) COMO CONTAMINANTES PERSISTENTES E EMERGENTES: OCORRÊNCIA, COMPORTAMENTO NO AMBIENTE E ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS" no periódico Química Nova, em 07/12/2017. Autores: Annuniação, Daniel; Almeida, Fernanda; Hara, Emerson; Grassi, Marco; Sodré, Fernando;
- Apresentação oral e de pôster na 38ª RASBQ: "Analytical protocol for the determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in sediments by GC-MS". Autores: Emerson Luis Yoshio Hara, Cesar Alexandro Silva, Rogerio Silva Sousa, Marco Tadeu Grassi. Águas de Lindoia, maio de 2015

- Apresentação de pôster no 12º Simpósio Latino Americano de Química Analítica: Activated Carbon Based o-DGT Devices for the Determination of Emerging Contaminants in Aqueous Matrices. Autores: Emerson Luis Yoshio Hara, Juliana Schultz, Antonio Mangrich, Marco Tadeu Grassi. Colômbia, abril de 2017.
- Apresentação oral e de pôster no 46º Congresso Mundial de Química da IUPAC: O-DGT DEVICES FOR THE DETERMINATION OF EMERGING CONTAMINANTS IN AQUEOUS MATRICES. Autores: Tiago Wacheski, Emerson L. Y. Hara, Marco T. Grassi. São Paulo, julho de 2017.
- Apresentação de pôster no 8º Encontro Nacional de Química Ambiental: DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS O-DGT BASEADOS NO USO DE CARVÕES ATIVADOS. Autores: Emerson Luis Yoshio Hara, Juliana Schultz, Antonio Mangrich, Marco Tadeu Grassi. Curitiba, outubro de 2017.